

Alicia Buceta Jiménez

# Nuevos materiales luminiscentes basados en complejos de Lantánidos: Diseño y Aplicaciones.

Departamento  
Química Inorgánica

Director/es  
Laguna Castrillo, Mariano

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

**NUEVOS MATERIALES LUMINISCENTES  
BASADOS EN COMPLEJOS DE LANTÁNIDOS:  
DISEÑO Y APLICACIONES.**

Autor

**Alicia Buceta Jiménez**

Director/es

Laguna Castrillo, Mariano

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Química Inorgánica

**2018**





# Nuevos Materiales Luminiscentes Basados en Complejos de Lantánidos: Diseño y Aplicaciones.



---

New Luminescent Materials with Lanthanide-based  
Compounds: Design and Applications.

Memoria presentada en la Facultad de Ciencias de  
la Universidad de Zaragoza para optar al grado de  
Doctor en Ciencias, Sección Químicas, por la  
Graduada con Máster en Investigación Química

**Alicia Buceta Jiménez**



MARIANO LAGUNA CASTRILLO, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Química Inorgánica de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza

**INFORMA FAVORABLEMENTE** sobre la presente Memoria titulada “Nuevos Materiales Luminiscentes Basados en Complejos de Lantánidos: Diseño y Aplicaciones.” presentada por Dña. ALICIA BUCETA JIMÉNEZ y realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza y en el Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH) bajo su dirección, y **AUTORIZA** su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Zaragoza, 08 de octubre de 2018

Fdo. Dr. Mariano Laguna Castrillo.



*Para todos los que también sufren el “síndrome del impostor”, no estáis solos, aquí hay una más. Porque consideramos que nuestro trabajo es peor que el del resto y nos agobiamos pensando qué podemos hacer para mejorar, y la verdad, es que no hay que preocuparse tanto. Como me dijo mi amiga Kelly “The best thesis is a finished thesis” La mejor tesis es una tesis terminada y, además, lo mejor es que no hay que repetirla.*



# Agradecimientos / Acknowledgements.

Quería empezar mis agradecimientos con un:

“Gracias a todos los que han hecho posible esta tesis tanto de forma directa como indirecta.”

Porque los que me conocéis mejor, sabéis que mi memoria brilla por su ausencia, especialmente cuando se trata de recordar nombres y fechas, por lo que antes de nada quería disculparme por los nombres que posiblemente se me olvide mencionar.

Dicho esto, quiero agradecer a las instituciones que han financiado este proyecto con la concesión de una beca DGA (Gobierno de Aragón) para la realización del doctorado y la ayuda del programa Ibercaja-CAI de estancias de investigación, que me permitió realizar una estancia de tres meses en Utrecht, Países Bajos. Y cómo no, a la Universidad de Zaragoza donde he realizado estos estudios y al CSIC, órgano a través del cual obtuve el contrato de la DGA.

Por supuesto, quisiera darle las gracias a mi director de tesis, Mariano Laguna, que aunque a veces hemos tenido que correr para llegar a los plazos fijados, al final, no sin esfuerzo, hemos llegado a tiempo. Sin él, este trabajo no habría sido posible. No puedo dejar de mencionar a Piedraescrita Gallardo que inicialmente fue quien más me ayudó a comprender la química de los lantánidos y cuya tesis abrió el campo de los lantánidos en el grupo. Siempre le estaré agradecida a Elena Atrián que nunca dudaba en echarme una mano y además me hizo sentir como en casa, especialmente en mis primeros años en Zaragoza. A Elisa Abás que, aunque me meta caña por ser de Murcia y de grado, me ha ayudado en numerosas ocasiones con esa memoria prodigiosa que tiene (es quien me chiva los nombres de la gente). También quiero mencionar la inestimable ayuda de Elena Pardina, Agustín del Castillo, Sara Sánchez y Pablo Romea por ayudarme, especialmente en el último tramo de la tesis, que es cuando parece que no vamos a llegar, descargándome parte del trabajo de laboratorio, repitiendo las reacciones cuando me quedaba sin producto. Asimismo, me gustaría agradecer a todos los estudiantes de TFG y de TFM que han animado el laboratorio a su paso, especialmente Lucía Pardo que siempre será mi primer TFG (y de momento el último) que considero haber “dirigido” de algún modo. Sin poder olvidar a Jhon Fredy Toro, con quien compartimos laboratorio los seis meses que duró su estancia con nosotros y pasamos grandes momentos juntos.

A todos esos amigos que he hecho por el camino, tanto en el laboratorio como fuera de él: Elisa Abás, Rebeca Monteagudo, Elena Atrián, Andrés Chueca (doctorando, y ya doctor, el adoptado de nuestro grupo). Enrique Gámez y Carlos Echaide, a los que conocí gracias a Rebeca y Sara García, con quienes he pasado muy buenos momentos y compartido parte de mi estrés. Todos han estado dispuestos a ayudarme siempre que lo he necesitado y a chincharme (algunos más que otros) con los limones de Murcia, pero siempre de buen rollo, claro (o eso dicen...). Bueno, y no puedo terminar este párrafo sin decir que Andrés, que es todo un artista, me ha ayudado con la portada de esta tesis. ¡Si es que en el fondo son buena gente!

Gracias a todo el gran equipo de técnicos de la Universidad de Zaragoza que me han ayudado con las medidas o dudas que a todos nos surgen en algún momento (RMN, MASAS, difracción de rayos X, TEM, TGA, Servicio de Criogenia) en especial a Ángel Madurga, Miguel Ángel López e Isabel Lostao, María Savirón, Ángel Jimeno e Iñaki Delso, y Alfonso Ibarra. Y a la labor de los secretarios Francisco Navarro y Carlos Iso facilitando todos los procesos de papeleo necesarios a lo largo de una tesis, especialmente al final. Quiero hacer una mención especial para Cristina Sierra, que me sorprendió desde el primer año, porque ya se sabía quién era yo. Ha tenido siempre a punto todas las prórrogas de contrato y papeleos varios, avisando con antelación y recordando los plazos (que a mí se me habrían olvidado) para que todo saliese bien y sin complicaciones cada año.

A Julián Garrido y a Paula Moriones por su inestimable ayuda en la UPNA con la síntesis de geles. Me acogieron, casi sin previo aviso, y me ayudaron sin dudar. A Pablo González por realizar las medidas de rendimiento cuántico, llegando incluso a ensuciarse su equipo. ¡Lo siento!

I especially want to acknowledge the help received by Profesor Dr. Andries Meijerink who allowed me to join his group, the CMI, in Utrecht. Thanks to Matheis DeJong, who helped me, even before I got there, giving me advice on how to achieve the hardest part of all the process, finding a place to stay in Utrecht, especially being a foreigner looking for accommodation from Spain....And, of course, to those good friends I made there, who made me feel like another member of the group, even though I was just going to be three months there, particularly Analissa Brodu and Kelly Lorein whose friendship, I know, will last. I don't want to forget those friends who made my period there one of the best experiences I had, such as my colleagues and friends from salsa lessons (yes, I had to go to the Netherlands to start salsa lessons) and my flatmate Heleen Wartena. She trusted me and let me rent a room at her apartment that we shared with her lovely, although not so loving, cat *Chico* (I still remember the injections I had to give him for a while). And last but definitely not least, Paolo Accordini that made those long days at the office less boring and whose friendship, I hope, I will always have. His help didn't stop just in the Netherlands, because every time I had a "panic attack" due to computer issues, I knew I could count on his knowledge to help me through the distance. Kelly and Paolo not only helped me to calm down in those stressful moments that we all have at the end of the thesis but also make me a huge favour, and they didn't hesitate, to revise my English writing when I asked for their help (I hope this Acknowledgments are fine because they didn't correct them...).

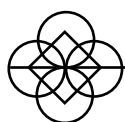
Y por supuesto, debo agradecer el apoyo incondicional de mi familia y de mis amigos de Murcia que siempre me han infundido ánimos y fuerzas para seguir, especialmente en los peores momentos, aunque fuera desde la distancia. Han creído en mí y no han dudado en hacérmelo saber. No creo que sea necesario mencionar a ninguno en concreto porque sabéis que os llevo a TODOS siempre en mi corazón y mis pensamientos, aunque no hablemos a diario (ya sé que suena un poco cursi pero es así). Os quiero a todos mucho. Venga va, breve lista de los más allegados para que salgan en el libro: mis padres María J. Jiménez y Manuel Ángel Buceta, mi hermana Verónica Buceta y mi abuelo Manuel Alsino Buceta. Mis amigos Marta Boluda, Raquel Arroyo, Cristina Jiménez, Adrián Ortiz, Ana Revelles, María García-Legaz, Juana Belén Heredia y Rosa Aledo (aunque hace demasiado que no la veo). Y haré especial mención a Carol, que fue quien me acogió en su casa cuando llegué a Zaragoza y no tenía piso en el que quedarme.

Ya solo me queda reiterar mis disculpas a los que me haya podido dejar en el tintero. Si me conocéis un poco, ya sabéis que no es con mala intención, es simplemente que vivo en una parra.









# Índice.

---

Index.



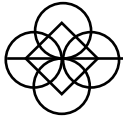
Abreviaturas.....	
Resumen. ....	1
Abstract .....	9
<b>1. Introduction / Introducción. ....</b>	<b>17</b>
1.1. Lanthanides.....	20
1.2. Antenna Ligand. ....	23
1.2.1. Terpyridines.....	25
1.2.2. Phenanthroline.....	25
1.2.3. Quinoline. ....	26
1.3. Matrix.....	26
1.3.1. MCM-41.....	27
1.3.2. TiO <sub>2</sub> . ....	28
1.3.3. SiO <sub>2</sub> Gels. ....	28
1.4. Objectives.....	31
<b>2. Discusión de Resultados / Results and Discussion.....</b>	<b>33</b>
2.1. Derivados de 4'-fenilterpiridina. ....	36
2.1.1. Síntesis de L <sub>T4OH</sub> , L <sub>T3OH</sub> y L <sub>TBr</sub> . ....	36
2.1.2. Síntesis de L <sub>T4ester</sub> , L <sub>T3ester</sub> . ....	37
2.1.3. Síntesis de L <sub>TAMPS</sub> . ....	37
2.1.4. Síntesis de complejos metálicos con derivados de 4'-fenilterpiridina.....	37
2.1.5. Espectroscopia IR. ....	38
2.1.6. Espectroscopia de RMN. ....	42
2.1.7. Espectrometría de Masas. ....	47
2.1.8. Espectroscopia de absorción UV-VIS. ....	48
2.1.9. Estudios de Solubilidad. ....	48
2.2. Derivados de los ligandos con puente de piridina.....	49
2.2.3. Espectroscopia IR. ....	51
2.2.4. Espectroscopia de RMN. ....	53
2.2.5. Espectrometría de Masas. ....	54
2.2.6. Espectroscopia de absorción UV-VIS. ....	54
2.3. Derivados de 1,10-fenantrolina.....	55
2.3.1. Síntesis de L <sub>FNO2</sub> y L <sub>FNH2</sub> . ....	56
2.3.2. Síntesis de complejos metálicos derivados de L <sub>FNO2</sub> y L <sub>FNH2</sub> . ....	56
2.3.3. Espectroscopia IR. ....	57
2.3.4. Espectroscopia de RMN. ....	58
2.3.5. Espectrometría de Masas. ....	58

2.3.6.	<i>Espectroscopia de absorción UV-VIS.</i>	58
2.4.	<b>Materiales dopados de MCM-41 y TiO<sub>2</sub>.</b>	59
2.4.1.	<i>Síntesis de MCM-41.</i>	59
2.4.2.	<i>Síntesis de los materiales dopados.</i>	60
2.4.3.	<i>Espectroscopia IR.</i>	62
2.4.4.	<i>Espectroscopia de absorción UV-VIS.</i>	65
2.4.5.	<i>Dispersión de Rayos X.</i>	67
2.4.6.	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).</i>	68
2.4.7.	<i>Estudios de Lixiviación.</i>	77
2.5.	<b>Obtención de geles/xerogeles.</b>	78
2.5.1.	<i>Síntesis de geles.</i>	79
2.5.2.	<i>Espectroscopia IR.</i>	82
2.6.	<b>Estudios de Termogravimetría.</b>	83
2.7.	<b>Estudios de Luminiscencia.</b>	83
2.7.1.	<i>Complejos metálicos con derivados de 4'-fenilterpiridina.</i>	86
2.7.2.	<i>Complejos metálicos derivados de L<sub>PQ</sub>.</i>	89
2.7.3.	<i>Complejos metálicos derivados de L<sub>PT4OH</sub>.</i>	90
2.7.4.	<i>Complejos metálicos derivados de L<sub>FNO2</sub> y L<sub>FNH2</sub>.</i>	93
2.7.5.	<i>Complejos metálicos anclados a MCM-41.</i>	95
2.7.6.	<i>Complejos metálicos anclados a TiO<sub>2</sub>.</i>	107
2.7.7.	<i>Xerogeles dopados con complejos metálicos.</i>	113
2.8.	<b>Tiempos de Vida.</b>	117
2.9.	<b>Estudios de Rendimientos Cuánticos.</b>	118
3.	<b>Parte Experimental / Experimental Details</b>	<b>121</b>
3.	<b>Parte Experimental.</b>	123
3.1.	<b>Equipos empleados.</b>	123
3.1.1.	<i>Espectroscopia infrarroja (IR).</i>	123
3.1.2.	<i>Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).</i>	123
3.1.3.	<i>Espectrometría de masas (EM).</i>	123
3.1.4.	<i>Dispersión de Rayos X.</i>	123
3.1.5.	<i>Análisis elemental cuantitativo.</i>	124
3.1.6.	<i>Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).</i>	124
3.1.7.	<i>Termogravimetría (TGA).</i>	124
3.1.8.	<i>Espectrofluorímetro.</i>	124
3.1.9.	<i>Espectroscopia de absorción Ultravioleta-Visible (UV).</i>	124
3.1.10.	<i>Rendimientos Cuánticos.</i>	125

3.2.	Materiales.	125
3.3.	Síntesis de los ligandos orgánicos.	125
3.3.1.	<i>Derivados de 4'-fenilterpiridina.</i>	125
3.3.2.	<i>Ligandos con puente de piridina.</i>	130
3.3.3.	<i>Derivados de 1,10-fenantrolina.</i>	132
3.4.	Síntesis de los complejos metálicos.	133
3.4.1.	<i>Derivados de <math>L_{T4OH}</math>.</i>	134
3.4.2.	<i>Derivados de <math>L_{T3OH}</math>.</i>	136
3.4.3.	<i>Derivados de <math>L_{T4ester}</math>.</i>	138
3.4.4.	<i>Derivados de <math>L_{T3ester}</math>.</i>	141
3.4.5.	<i>Derivados de <math>L_{TAMPS}</math>.</i>	144
3.4.6.	<i>Derivados de <math>L_{TBr}</math>.</i>	147
3.4.7.	<i>Derivados de <math>L_{PQ}</math>.</i>	148
3.4.8.	<i>Derivados de <math>L_{PT4OH}</math>.</i>	150
3.4.9.	<i>Derivados de <math>L_{FNO2}</math>.</i>	153
3.4.10.	<i>Derivados de <math>L_{FNH2}</math>.</i>	153
3.5.	Estudios de solubilidad.	154
3.6.	Síntesis de MCM-41.	155
3.7.	Síntesis de los complejos metálicos anclados a una matriz.	155
3.7.1.	<i>Derivados de <math>L_{T4OH}</math> anclados a una matriz.</i>	156
3.7.2.	<i>Derivados de <math>L_{T3OH}</math> anclados a una matriz.</i>	158
3.7.3.	<i>Derivados de <math>L_{T4ester}</math> anclados a una matriz.</i>	160
3.7.4.	<i>Derivados de <math>L_{TAMPS}</math> anclados a una matriz.</i>	164
3.8.	Estudios de lixiviación.	173
3.9.	Preparación de geles/xerogeles dopados con complejos de lantánidos.	174
4.	Conclusiones.	179
	Conclusions	182
5.	Bibliografía / Bibliography.	185







# Abreviaturas.

Abbreviations.

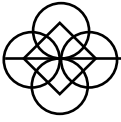


<b>% T</b>	% Transmitancia / % Transmittance.
<b>Abs.</b>	Absorbancia / Absorbance.
<b>AMPS</b>	3-(aminopropil)trimetoxisilano / 3-(aminopropyl)trimethoxysilane.
<b>COSY</b>	Espectroscopia de correlación, (espectro bidimensional homonuclear) / COrelated Spectroscopy.
<b>CTAB</b>	Bromuro de CetilTrimetil Amonio / CetylTrimethylAmmonium Bromide.
<b>d</b>	Doblete / Doublet.
<b>dd</b>	Doblete de Dobletes / Doublet of Doublets.
<b>ddd</b>	Doblete de Doblete de Dobletes / Doublet of Doublet of Doublets.
<b>DMSO</b>	Dimetilsilfóxido / Dimethyl Sulfoxide.
<b>EDX-HRTEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución con Dispersión de Energía de Rayos X / High-Resolution Transmission Electron Microscopy with Energy-Dispersive X-Ray.
<b>EDX-STEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido con Dispersión de Energía de Rayos X / Scanning Transmission Electron Microscopy with Energy-Dispersive X-Ray.
<b>EM</b>	Espectrometría de Masas / Mass Spectrometry.
<b>ESI</b>	Ionización por Electrospray / ElectroSpray Ionization.
<b>F (subíndice/subscript)</b>	Derivados de Fenantrolina / Phenanthroline derivatives.
<b>HMBC</b>	Espectroscopía de correlación heteronuclear de enlaces múltiples / Heteronuclear Multiple-Bond Correlation.
<b>HR</b>	Alta resolución / High Resolution.
<b>HRTEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución / High-Resolution Transmission Electron Microscopy.
<b>HSQC</b>	Correlación cuántica heteronuclear simple / Heteronuclear Single Quantum Coherence/Correlation.
<b>ILCT</b>	Transferencia de Carga Intra Ligando / IntraLigand Charge Transfer.
<b>ISC</b>	Cruce entre sistemas / InterSystem Crossing.
<b>L</b>	Ligando / Ligand.
<b>LMCT</b>	Transferencia de Carga del Ligando al Metal / Ligand to Metal Charge Transfer.
<b>Ln</b>	Lantánido / Lanthanide.
<b>m</b>	mutiplete / multiplet.
<b>MALDI<sup>+</sup></b>	Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz / Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization.
<b>MCM-41</b>	Matriz Mesoporosa de sílica con estructura hexagonal / Silica, Hexagonal Mesostructured type.
<b>NIR</b>	Infrarrojo Cercano / Near Infra-red.
<b>P (subíndice/subscript)</b>	Derivados con Piridina como ligando puente / Piridine bridge ligand derivatives.
<b>q</b>	Cuadruplete / Quartet.
<b>RT</b>	Temperatura ambiente / Room Temperature.
<b>s</b>	Singlete / Singlet.
<b>STEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido / Scanning Transmission Electron Microscopy.
<b>t</b>	Triplete / Triplet.
<b>T (subíndice/subscript)</b>	Derivados de fenilTerpiridina / phenylTerpyrides derivatives.
<b>td</b>	Triplete de Dobletes / Triplet of Doublets.

<b>TEOS</b>	TetraEtil OrtoSilicato / TetraEthilOrtoSilicate.
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico / Thermogravimetric Analysis.
<b>u.a. (au)</b>	Unidades Arbitrarias / Arbitrary Units.
<b>UV</b>	Ultravioleta / Ultraviolet.
<b><math>\delta</math> (f)</b>	Desplazamiento químico / chemical shift. (ppm)
<b><math>\lambda</math></b>	Longitud de Onda / Wavelength. (nm)
<b><math>\nu</math></b>	Número de Onda / Wave Number. ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b><math>\tau</math></b>	tiempo de vida / live time. (ms)







# Resumen.

---

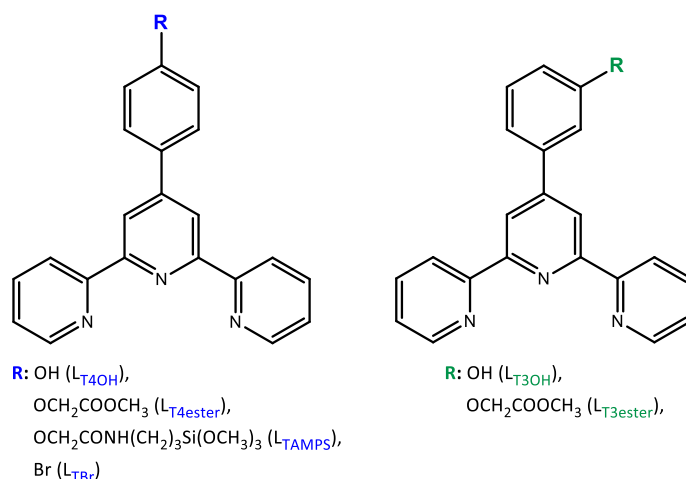
Abstract.





En nuestro grupo de investigación, el interés por estudiar las propiedades luminiscentes de complejos de lantánidos surgió recientemente. Basándonos en los resultados obtenidos en trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio, se ha decidido continuar con el estudio de complejos de lantánidos con ligandos orgánicos teniendo presente posibles aplicaciones futuras. Nuestra principal motivación en esta memoria es la obtención de nuevos materiales con propiedades luminiscentes. Para ello, se plantea dopar una serie de matrices con complejos de lantánidos, que serán los que den generalmente lugar a dichas propiedades luminiscentes. La principal ventaja que presenta la formación de un material dopado frente al complejo lantánido, es la obtención de un mayor volumen de producto luminiscente empleando un mínimo de dopante que le confiera tales cualidades. Además, eligiendo cuidadosamente tanto la matriz como el dopante, se puede lograr una mayor resistencia del complejo frente a agentes externos, tanto resistencia mecánica como térmica entre otras. En el caso concreto de complejos de lantánidos, cabe esperar que la inmovilización de éstos en una matriz pueda dar lugar a mejores características luminiscentes, debido a la posibilidad de minimizar la desactivación de la luminiscencia mediante procesos no radiativos como lo pueden ser las vibraciones de enlace de los ligandos empleados.

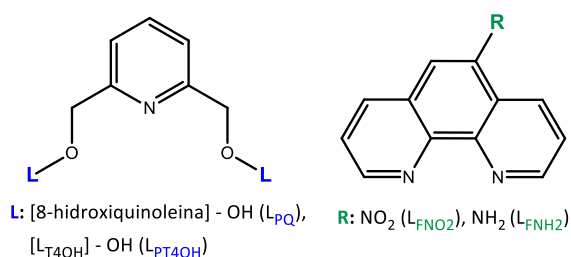
Como dopantes se han empleado complejos de lantánidos debido a sus características luminiscentes únicas. Las propiedades fotoluminiscentes de los iones lantánidos son debidas a transiciones f-f del ion, prohibidas por la regla de selección de Laporte que prohíbe transiciones entre orbitales de un mismo subnivel por ser de igual paridad. Por lo tanto, sus coeficientes de extinción molar son bajos, suelen ser menores de  $10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Es por ello que, para presentar propiedades luminiscentes eficientes sin emplear un láser de alta energía que dé lugar a la excitación f-f\* propia del ion, es necesario el uso de un sensibilizador, también conocido como ligando antena, cuya absorptividad molar sea elevada. El proceso, por norma general, consiste en la transferencia de energía desde el estado triplete excitado del ligando (obtenido por un cruce entre sistema, ISC, desde su estado singlete excitado, proceso favorecido en presencia de metales pesados) a estados excitados del ion lantánido (LMCT). Como ligando antena se ha empleado principalmente derivados de 4'-feniliterpiridina sustituidos en las posiciones 3 o 4 del fenilo (figura 0.1).



**Figura 0.1.** Representación esquemática de los derivados 4'-feniliterpiridina sintetizados y las abreviaturas empleadas.

Esta elección se ha realizado en base a los estudios previos realizados en el grupo, que demuestran su efectividad como sensibilizadores. Además, se ha decidido realizar algunas pruebas adicionales con

ligandos con dos unidades derivadas de la quinolina ( $L_{PQ}$ ) o de 4'-(4hidroxyfenil)-2,2':6',2''-terpiridina unidas por un ligando puente de piridina ( $L_{PT4OH}$ ) y derivados de 1,10-fenantrolinas ( $L_{FNO2}$  y  $L_{FNH2}$ ) (figura 0.2).



**Figura 0.2.** Representación esquemática de los ligandos con piridina como ligando puente (izquierda) y derivados de 1,10-fenantrolina (derecha) sintetizados junto con las abreviaturas empleadas.

La transferencia efectiva de energía del ligando al lantánido se da cuando el nivel triplete de éste se encuentra por encima del nivel excitado emisor del ion lantánido. No obstante, si es muy elevado, la energía se transferirá a los niveles excitados superiores del ion metálico, que mediante procesos no radiativos se desactivarán hasta poblar el nivel excitado emisor, que será el que finalmente de lugar a las propiedades luminiscentes. Debido a dicha pérdida de energía esta situación dará lugar a un proceso de menor eficiencia. Si por el contrario el estado triplete excitado se encuentra próximo en energía al estado excitado emisor, puede tener lugar la transferencia de energía del ion metálico al ligando resultando en una desactivación de su emisión. La temperatura puede aportar la energía suficiente para superar la barrera de energía de este proceso, es decir, la temperatura es un factor a tener en cuenta puesto que puede activar dichos procesos en caso de encontrarse lo suficientemente elevada.

Para realizar el cálculo del nivel de energía del estado triplete excitado, se preparan los complejos de gadolinio(III). Este ion lantánido presenta un gap de energía entre su estado fundamental y su primer estado excitado muy elevado, y por tanto es muy poco probable que pueda emitir simplemente mediante la intervención de un ligando antena. No obstante, esto le convierte en el ion metálico ideal para realizar esta clase de estudios. Al ser un metal pesado favorece el ISC pero la población de su estado excitado será muy poco probable debido a que éste se encuentra a un nivel muy alto de energía. Al no tener lugar dicha transferencia de energía, nos permite observar la fosforescencia del ligando, cuyo valor de emisión será empleado para realizar dichos cálculos. En la tabla 0.1 se presentan los valores obtenidos para los ligandos estudiados.

**Tabla 0.1.** Niveles de energía calculados del estado triplete de los ligandos.

Ligandos	Estado triplete excitado ( $cm^{-1}$ )
$L_{T4OH}$	18198
$L_{T3OH}$	19231
$L_{T4ester}$	20471
$L_{T3ester}$	20367
$L_{TAMPS}$	19608
$L_{PQ}$	24213
$L_{PT4OH}$	20243

Se ha realizado la síntesis de los complejos de  $L_{TAMPS}$  empleado como lantánidos Eu, Tb, Sm, Yb, Er, Gd, Dy y Tm. Sin embargo,  $Eu^{3+}$  será el ion que presente mejores propiedades luminiscentes mientras que el  $Tb^{3+}$  lo hará especialmente a baja temperatura (77 K). El  $Sm^{3+}$ , a pesar de ser muy similar al  $Eu^{3+}$ , apenas muestra bandas de emisión. Esto es debido a que presenta un mayor número de subniveles de energía en su estado fundamental que pueden dar lugar a su desactivación por procesos no radiativos. En base a estos resultados tan solo se han empleado  $Eu^{3+}$  y  $Tb^{3+}$  para obtener los complejos del resto de ligandos. Los resultados obtenidos para los estados triplete de los ligandos indican que todos son suficientemente elevados para actuar como ligando antena en los complejos de europio, cuyo nivel excitado emisor se encuentra a  $17241\text{ cm}^{-1}$ . Los mejores resultados se han observado para  $[EuCl_3L_{T3OH}]$ . No obstante,  $L_{T4ester}$  y especialmente  $L_{PQ}$  son los únicos que presentan un valor de energía del estado triplete mayor que el estado excitado emisor del terbio(III) que se encuentra a  $20408\text{ cm}^{-1}$ . Paradójicamente en la práctica se observa que  $[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$  es uno de los complejos de terbio que presenta mejores propiedades luminiscente a temperatura ambiente, puesto que a baja temperatura todos los complejos, tanto de europio como de terbio, presentan buenas cualidades como emisores.

Como matrices para la obtención de materiales luminiscentes se han seleccionado la MCM-41 (matriz mesoporosa ordenada de  $SiO_2$ ) y el  $TiO_2$  cuyas abreviaturas serán M y T respectivamente. El interés por dichas matrices viene dado por la posibilidad de aplicación de estos materiales en campos tales como celdas solares. Una de nuestras motivaciones ha sido la obtención de materiales que absorban en el UV, rango en el que las celdas son poco eficientes, y emitan en el visible, radiación que si podrá ser aprovechada. Cabe destacar que prácticamente todos nuestros materiales cumplirían esta premisa, puesto que los ligandos orgánicos absorben en el rango UV y el europio y el terbio emiten en el visible. Estas matrices también presentan características, como la porosidad de la MCM-41, que las puede convertir en buenos sensores, por ejemplo, de pequeñas moléculas orgánicas. Otra de nuestras motivaciones fue tratar de observar procesos de up o down conversion, ampliamente empleados en diversas aplicaciones,<sup>1-4</sup> motivo por el cual se prepararon complejos con tantos lantánidos. No obstante, tan sólo se ha logrado confirmar una leve transferencia de energía en el caso del compuesto  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ .

Se han logrado dopar con éxito tanto la matriz de MCM-41 como la de  $TiO_2$  (tabla 0.2). Los complejos han sido anclando de manera eficiente a dichas matrices ya que los estudios de lixiviación realizados tan solo revelan la elución de algunos de los complejos empleados ( $[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$  y  $[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$  en ambas matrices y  $[EuCl_3L_{T3OH}]$  en MCM-41). No obstante, en base a los resultados de termogravimetría, no se ha logrado mejorar la resistencia de los complejos una vez anclados.

**Tabla 0.2.** Lista de materiales dopados sintetizados. Siendo Ln: el ion trivalente de lantánido empleado, X: ligando aniónico del lantánido, y L: el ligando orgánico

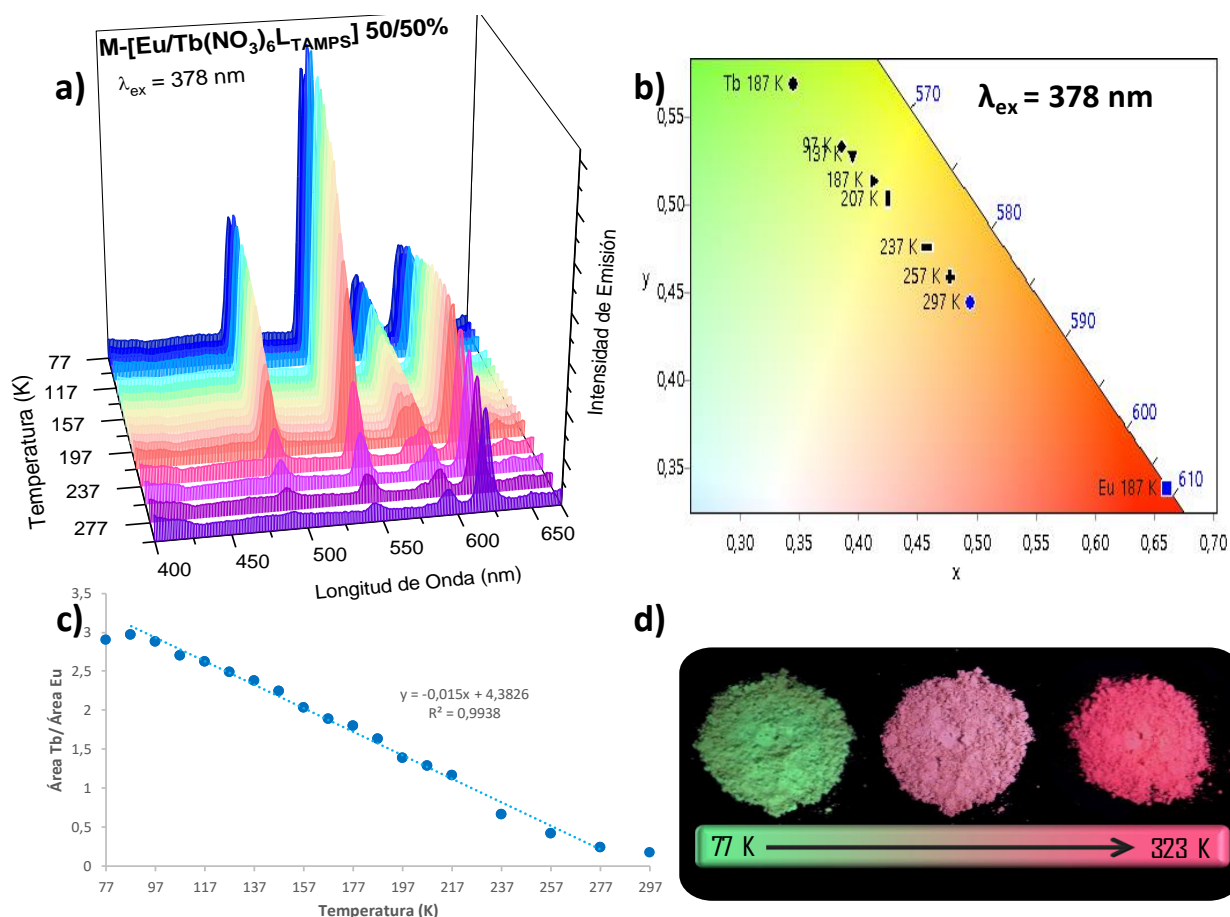
MCM-41 (M)		M-[LnX <sub>3</sub> L]		M-[Ln <sub>1</sub> /Ln <sub>2</sub> X <sub>6</sub> L] % Ln <sub>1</sub> /%Ln <sub>2</sub>	
X:		NO <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	Cl
Ligando (L)	L <sub>TAMPS</sub>	Eu, Tb, Sm	Eu, Tb	Eu/Tb <sup>a</sup> , Sm/Tb <sup>a</sup> , Sm/Gd <sup>a</sup> , Eu/Gd <sup>a</sup> , Yb/Tb <sup>a</sup> , Yb/Eu <sup>a</sup> , Yb/Er <sup>a</sup> , Eu/Dy <sup>c</sup> , Eu/Tm <sup>c</sup> ,	Eu/Tb <sup>b</sup>
	L <sub>T4ester</sub>	Eu, Tb	Eu, Tb	Eu/Tb <sup>c</sup>	Eu/Tb <sup>c</sup>
	L <sub>T4OH</sub>	Eu, Tb	---	Eu/Tb <sup>b</sup>	Eu/Tb <sup>b</sup>
	L <sub>T3OH</sub>	Eu, Tb	Eu, Tb	Eu/Tb <sup>c</sup>	Eu/Tb <sup>c</sup>

TiO <sub>2</sub> (T)		T-[LnX <sub>3</sub> L]		T-[Ln <sub>1</sub> /Ln <sub>2</sub> X <sub>6</sub> L] % Ln <sub>1</sub> /%Ln <sub>2</sub>	
X:		NO <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	Cl
Ligando (L)	L <sub>TAMPS</sub>	Eu, Tb		Eu/Tb <sup>b</sup> , Sm/Tb <sup>b</sup> , Sm/Gd <sup>d</sup> , Eu/Gd <sup>d</sup> , Yb/Tb <sup>d</sup> , Yb/Eu <sup>d</sup> ,	Eu/Tb <sup>b</sup>
	L <sub>T4ester</sub>	Eu, Tb	Eu, Tb	Eu/Tb <sup>c</sup>	Eu/Tb <sup>c</sup>
	L <sub>T4OH</sub>	Eu	---	---	---
	L <sub>T3OH</sub>	Eu, Tb	Eu, Tb	Eu/Tb <sup>c</sup>	Eu/Tb <sup>c</sup>

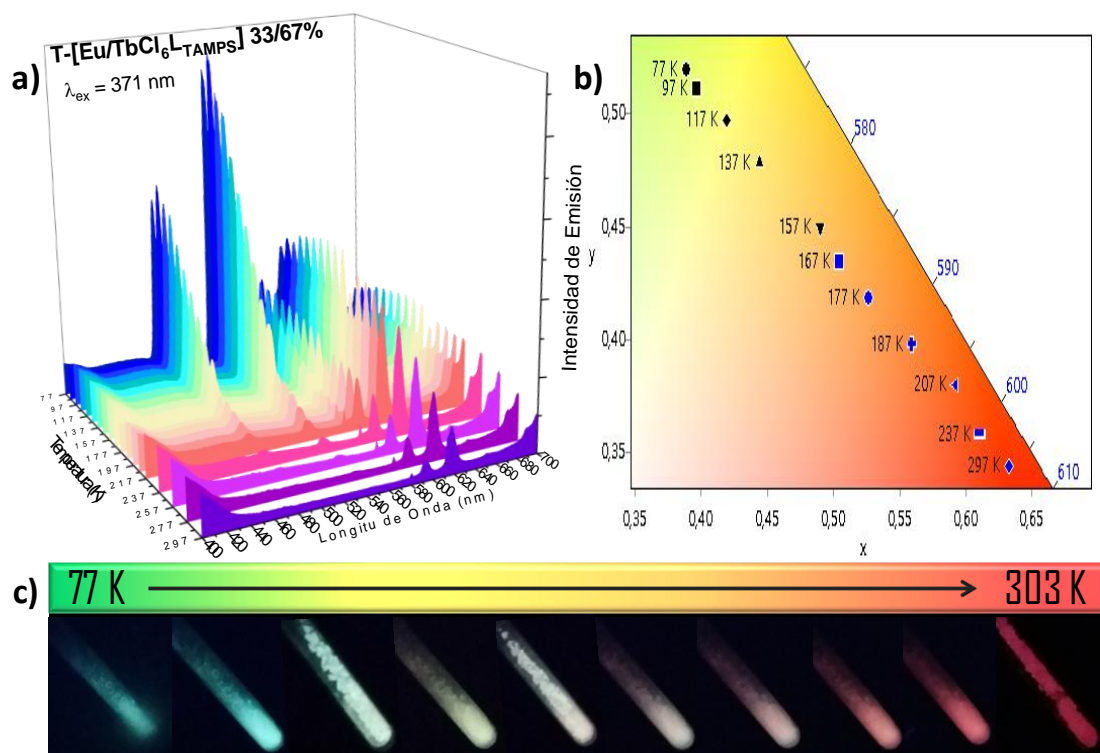
<sup>a</sup> 5/95%, 33/67%, 50/50%, 67/33% y 95/5%;<sup>b</sup> 33/67%, 50/50% y 67/33% ;<sup>c</sup> 50/50%; <sup>d</sup> 67/33%

Todos los compuestos mixtos de europio y terbio presentan un comportamiento de su luminiscencia similar. A temperatura ambiente se observará principalmente la emisión del ion de europio mientras que a baja temperatura la emisión del ion de terbio cobrará mayor importancia. Por lo tanto, la desactivación de la emisión de terbio al aumentar la temperatura es lo que nos ha permitido obtener materiales que se comportan como termómetros. Al ser verde el color de emisión observado para el terbio(III) y naranja o rosa el observado para el europio(III), el cambio de color será muy evidente al aumentar la temperatura y podrá ser observado a simple vista. El mejor resultado se ha obtenido para M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] en la proporción 50/50% de los iones lantánidos. No sólo presenta el paso evidente de verde a rosa al aumentar la temperatura, sino que la relación obtenida entre la fracción del área de la transición principal de terbio y la de europio frente a la temperatura es la que presenta mayor linealidad (figura 0.3).



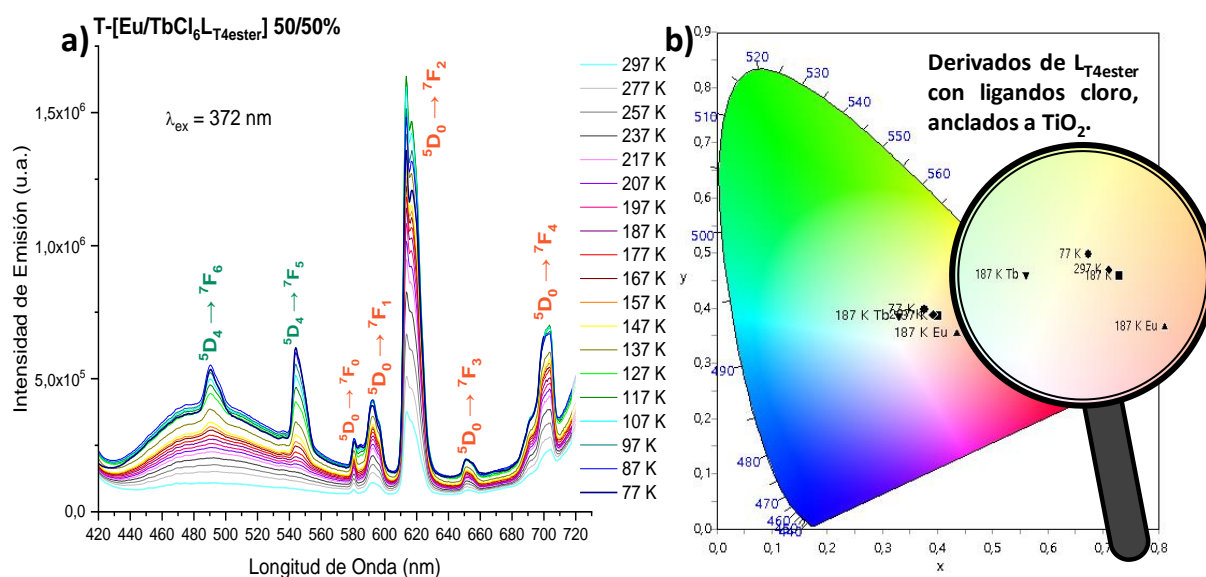
**Figura 0.3.** Resultados obtenidos para el compuesto  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6]L_{TAMPS}$  50/50%: **a)** Variación del espectro de emisión de 77 K a 297 K. **b)** Representación de la emisión del compuesto mixto en el diagrama CIE a distintas temperaturas, junto con la representación de  $M-[Eu(NO_3)_3]L_{TAMPS}$  y  $M-[Tb(NO_3)_3]L_{TAMPS}$  a 187 K. **c)** Gráfico correspondiente a la relación del área de la principal transición de terbio entre la del europio ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) frente a la temperatura. **d)** Fotografías realizadas del compuesto a 77 K, temperatura ambiente y 323 K bajo la lámpara UV (365 nm).

Como se ha comentado, el comportamiento como termómetro se observa en todos los compuestos mixtos de europio(III) y terbio(III) y como ejemplo de material de  $TiO_2$  dopado se presentan los resultados obtenidos para  $T-[Eu/TbCl_6]L_{TAMPS}$  33/67% (figura 0.4).



**Figura 0.4.** Resultados obtenidos para  $T-[Eu/TbCl_6L-TAMPS]$  33/67%: **a)** Variación del espectro de emisión de 77 K a 297 K. **b)** Representación de la emisión del compuesto en el diagrama CIE a distintas temperaturas. **c)** Fotografías realizadas del compuesto, desde 77 K hasta alcanzar la temperatura ambiente, bajo la lámpara UV a 365 nm.

Además se ha obtenido un material emisor de luz blanca ( $T-[Eu/TbCl_6L-T_{4ester}]$  50/50%) debido a la transferencia poco efectiva del ligando a los iones lantánidos. La suma de las distintas contribuciones, la fluorescencia del ligando (contribución azul), emisión de  $Tb^{3+}$  (contribución verde) y  $Eu^{3+}$  (contribución naranja), da lugar a una emisión blanca (figura 0.5).



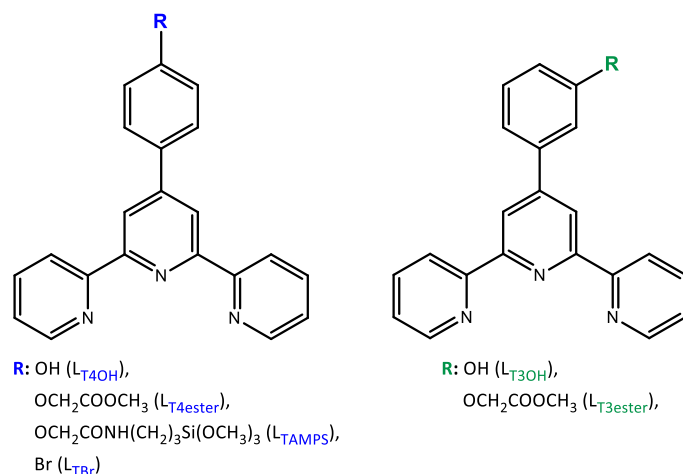
**Figura 0.5.** Resultados obtenidos para el compuesto  $T-[Eu/TbCl_6L-T_{4ester}]$  50/50%: **a)** Variación del espectro de emisión de 77 K a 297 K. **b)** Representación de la emisión del compuesto mixto en el diagrama CIE a distintas temperaturas, junto con la representación de  $T-[EuCl_3L-T_{4ester}]$  y  $T-[TbCl_3L-T_{4ester}]$  a 187 K.

Además, se han realizado estudios preliminares de geles de SiO<sub>2</sub> dopados con complejos de lantánidos. El objetivo es lograr xerogeles transparentes e incoloros con buenas propiedades luminiscentes para posteriores aplicaciones. Estos primeros resultados nos indican que la presencia del complejo en la red de silica provoca cambios en la luminiscencia propia del material, dando lugar a un desplazamiento batocrómico de su banda de emisión. Sin importar el lantánido empleado se observa que la matriz pasa de emitir de color azul a verde en presencia de un complejo lantánido. Los mejores resultados se han obtenido para G-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LTBr], G-[TbCl<sub>3</sub>LTBr], G-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LTBr] y G-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LT<sub>3</sub>ester] siendo éste último el que presenta las bandas de emisión propias del ion de terbio más definidas. El resto de complejos empleados dan lugar a una merma aparente de la luminiscencia propia observada para el xerogel. Cabe resaltar que estos geles se han obtenido con concentraciones muy bajas de complejos de lantánidos y aumentando dicho valor se pueden llegar a observar sólo la emisión propia de los iones metálicos. En su mayoría se han logrado sintetizar con éxito xerogeles transparentes con relativamente buenas propiedades luminiscentes.

---

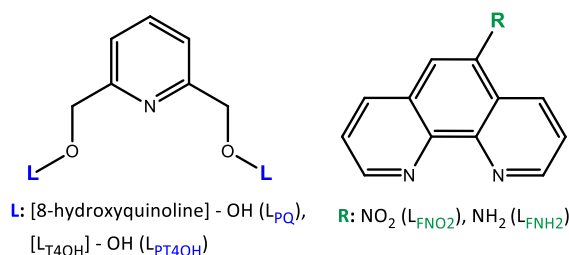
In our research group, the interest in studying the luminescent properties of lanthanide compounds started recently. Based on the results obtained in previous work carried out in our laboratory, it has been decided to continue with the study of lanthanide compounds with organic ligands, bearing in mind possible future applications. Our main motivation in this thesis is to obtain new materials with luminescent properties. In order to do achieve this, it is proposed to dope a series of matrices with lanthanide compounds, which will be the ones that generally give rise to the previously mentioned luminescent properties. The main advantage of the formation of a doped material compared to the lanthanide compound is obtaining a greater volume of luminescent product using a minimum amount of doping substance that will confer such qualities. In addition, by carefully choosing the matrix and the doping compound, a greater resistance of the compound against external agents can be achieved, like mechanical and thermal resistance. In the specific case of lanthanide compounds, it can be expected that their immobilization in a matrix can give rise to better luminescent characteristics, due to the possibility of minimizing the deactivation of the luminescence by means of non-radiative processes such as bound vibrations of the used ligands.

Lanthanide compounds have been used, due to their unique luminescent characteristics, to dope the matrices. The photoluminescent properties that lanthanide ions show come from the emission of the f-f transitions of the ion. Laporte rule prohibits transitions between orbitals of the same sub-level because they are of equal parity, therefore lanthanide ions emission is forbidden by this rule, hence, their molar absorptivity is low, usually less than 10 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>. Therefore, in order to present efficient luminescent properties, without using a high energy laser that gives rise to the f-f\* excitation of the ion itself, it is necessary to use a sensitizer -- also known as an antenna ligand -- whose molar absorptivity is high. The process generally consists of the energy transfer from the triplet excited state of the ligand (obtained by an intersystem crossing, ISC, from its excited singlet state, which is favoured in the presence of heavy metals) to the excited states of the lanthanide ion (LMCT). As an antenna ligand, 4'-phenylterpyridine derivatives, substituted in the 3 or 4 positions of the phenyl, have been used (Figure 0.1).



**Figure 0.1.** Schematic representation of synthesised 4'-phenylterpyridine derivatives and the code used to name them.

The choice of 4'-phenylterpyridines as antenna ligands has been made based on previous studies carried out in our group, in which their effectiveness as sensitizers has been demonstrated. In addition, we decided to perform some additional tests with different type of ligands; such as  $L_{PQ}$ , which presents two quinoline derivatives units, or  $L_{PT4OH}$ , with two 4'-(4-hydroxy-phenyl)-2,2': 6',2''-terpyridine, in both cases joined by a pyridine-based bridge ligand, and 1,10-phenanthroline derivatives ( $L_{FNO_2}$  and  $L_{FNH_2}$ ) (Figure 0.2).



**Figure 0.2.** Schematic representation of synthesised ligands with a pyridine-based bridge (left) and 1,10-phenanthroline derivatives (right), along with the code used to name them.

The effective energy transfer from the ligand to the lanthanide occurs when the triplet excited level of the sensitizer is above the emissive excited level of the lanthanide ion. However, if it is too high, the energy will be transferred to the higher excited levels of the metal ion and will be dissipated by nonradiative processes until the emissive excited level is reached, which will perform the luminescent properties. Due to the loss of energy, this situation will lead to a process of lower efficiency. On the other hand, if the triplet excited state is close in energy to the emissive excited state of the ion, back-energy transfer from the metal ion to the ligand can take place, resulting in a deactivation of the lanthanide ion emission. This process can be thermally activated; therefore, the temperature is a factor that must be taken into account.

To calculate the energy level of the triplet excited state of the ligands, we synthesised gadolinium(III) compounds. This lanthanide ion has a high energy gap between its ground state and its first excited state, and therefore it is very unlikely that it can emit simply by the intervention of an antenna ligand. However, this makes it the ideal metal ion to perform this kind of studies. The heavy metal favours



the ISC, but the population of  $Gd^{3+}$  excited state will be very unlikely. Therefore, if the energy transfer from the triplet excited state of the ligand to the excited state of the metal ion does not take place, it allows us to observe the phosphorescence of the ligand, whose emission value will be used to perform the calculations. Table 0.1 shows the values obtained for the studied ligands.

**Table 0.1.** Calculated energy levels for the triplet excited state of the studied ligands.

Ligands	Triplet excited state ( $cm^{-1}$ )
<b>L<sub>T4OH</sub></b>	18198
<b>L<sub>T3OH</sub></b>	19231
<b>L<sub>T4ester</sub></b>	20471
<b>L<sub>T3ester</sub></b>	20367
<b>L<sub>TAMPS</sub></b>	19608
<b>L<sub>PQ</sub></b>	24213
<b>L<sub>PT4OH</sub></b>	20243

The synthesis of the  $L_{TAMPS}$  derivative compounds, using as lanthanides Eu, Tb, Sm, Yb, Er, Gd, Dy and Tm, has been carried out. However,  $Eu^{3+}$  will be the ion that presents better luminescent properties at room temperature while  $Tb^{3+}$  will especially show it at low temperature (77 K).  $Sm^{3+}$  ion, despite being very similar to  $Eu^{3+}$ , barely displays any emission. This is because it has a greater number of sub-levels of energy in its ground state that can lead to its deactivation by non-radiative processes. Based on these results, only  $Eu^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  have been used to obtain the compounds for the rest of the ligands. The results obtained for the triplet excited states of the ligands indicate that all are sufficiently high to act as a sensitizer in europium compounds, whose emissive excited level is  $17241\text{ cm}^{-1}$ . The best result has been observed for  $[EuCl_3L_{T3OH}]$ . The ligands  $L_{T4ester}$  and especially  $L_{PQ}$  are the only ones that present an energy level of the triplet state greater than the emissive excited state of terbium(III), which is  $20408\text{ cm}^{-1}$ . Paradoxically in practice, it is observed that  $[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$  is one of terbium compounds that has better luminescent properties at room temperature. At low temperature, all the europium and terbium compounds present good characteristics as emitters.

The MCM-41 (ordered mesoporous matrix of  $SiO_2$ ) and  $TiO_2$ , whose abbreviations will be M and T respectively, have been selected as matrices to obtain luminescent materials. The interest for these matrices is given by the possibility to apply these new materials in fields such as solar cells. One of our motivations has been obtaining compounds that absorb UV light, range in which the solar cells are not efficient, and emit visible light which will be radiation that solar cells can use. It should be noted that practically all our doped materials would fulfil this premise since organic ligands absorb in the UV range and europium and terbium emit in the visible range. These matrices also present characteristics, such as the porosity of the MCM-41, which can make them good sensors, for example, of small organic molecules. Another motivation was trying to observe processes of up or down conversion, widely used in diverse applications.<sup>1-4</sup> This is the reason why so many lanthanide compounds were prepared, however, only a slight energy transfer has been confirmed for M- $[Eu/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  compound.

Both matrices, the MCM-41 and the  $TiO_2$  matrix, have been doped successfully (Table 0.2). The lanthanide compounds have been efficiently anchored in these matrices since the leaching studies carried

out only reveal the elution of few of the compounds used ( $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{3\text{OH}}]$  and  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{3\text{OH}}]$  in both matrices and  $[\text{EuCl}_3\text{LT}_{3\text{OH}}]$  in MCM-41). However, based on the results of thermogravimetry, the resistance of the compounds once anchored has not been improved.

**Table 0.2.** List of synthesised doped materials. Being Ln: trivalent lanthanide ion, X: anionic ligand, and L: organic ligand.

MCM-41 (M)		M-[LnX <sub>3</sub> L]		M-[Ln <sub>1</sub> /Ln <sub>2</sub> X <sub>6</sub> L] % Ln <sub>1</sub> /%Ln <sub>2</sub>	
X:		NO <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	Cl
Ligand (L)	L <sub>TAMPS</sub>	Eu, Tb, Sm	Eu, Tb	Eu/Tb <sup>a</sup> , Sm/Tb <sup>a</sup> , Sm/Gd <sup>a</sup> , Eu/Gd <sup>a</sup> , Yb/Tb <sup>a</sup> , Yb/Eu <sup>a</sup> , Yb/Er <sup>a</sup> , Eu/Dy <sup>c</sup> , Eu/Tm <sup>c</sup> ,	Eu/Tb <sup>b</sup>
	L <sub>T4ester</sub>	Eu, Tb	Eu, Tb	Eu/Tb <sup>c</sup>	Eu/Tb <sup>c</sup>
	L <sub>T4OH</sub>	Eu, Tb	---	Eu/Tb <sup>b</sup>	Eu/Tb <sup>b</sup>
	L <sub>T3OH</sub>	Eu, Tb	Eu, Tb	Eu/Tb <sup>c</sup>	Eu/Tb <sup>c</sup>

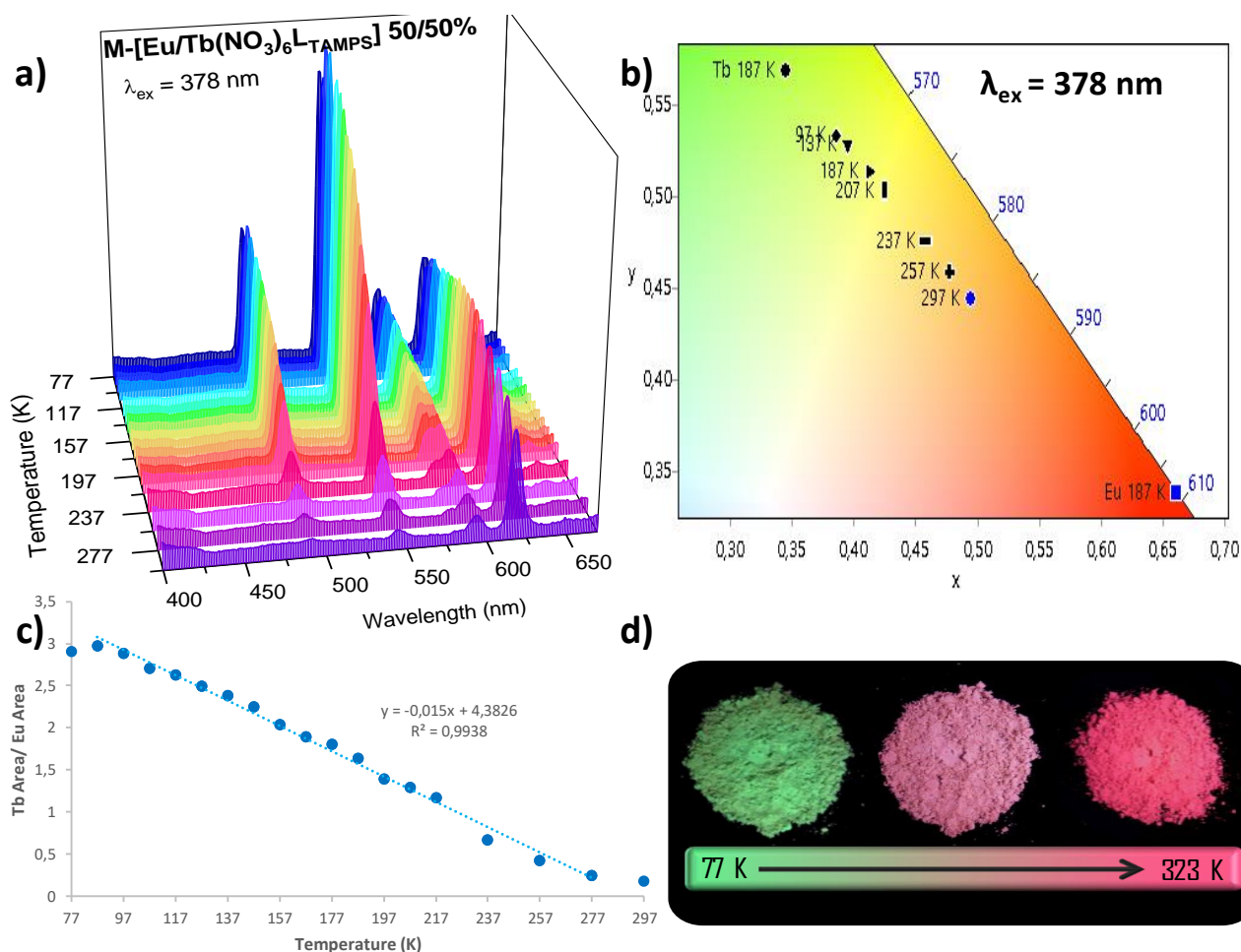
TiO <sub>2</sub> (T)		T-[LnX <sub>3</sub> L]		T-[Ln <sub>1</sub> /Ln <sub>2</sub> X <sub>6</sub> L] % Ln <sub>1</sub> /%Ln <sub>2</sub>	
X:		NO <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	Cl
Ligand (L)	L <sub>TAMPS</sub>	Eu, Tb		Eu/Tb <sup>b</sup> , Sm/Tb <sup>b</sup> , Sm/Gd <sup>d</sup> , Eu/Gd <sup>d</sup> , Yb/Tb <sup>d</sup> , Yb/Eu <sup>d</sup> ,	Eu/Tb <sup>b</sup>
	L <sub>T4ester</sub>	Eu, Tb	Eu, Tb	Eu/Tb <sup>c</sup>	Eu/Tb <sup>c</sup>
	L <sub>T4OH</sub>	Eu			
	L <sub>T3OH</sub>	Eu, Tb	Eu, Tb	Eu/Tb <sup>c</sup>	Eu/Tb <sup>c</sup>

<sup>a</sup> 5/95%, 33/67%, 50/50%, 67/33% y 95/5%;

<sup>b</sup> 33/67%, 50/50% y 67/33% ;

<sup>c</sup> 50/50%; <sup>d</sup> 67/33%

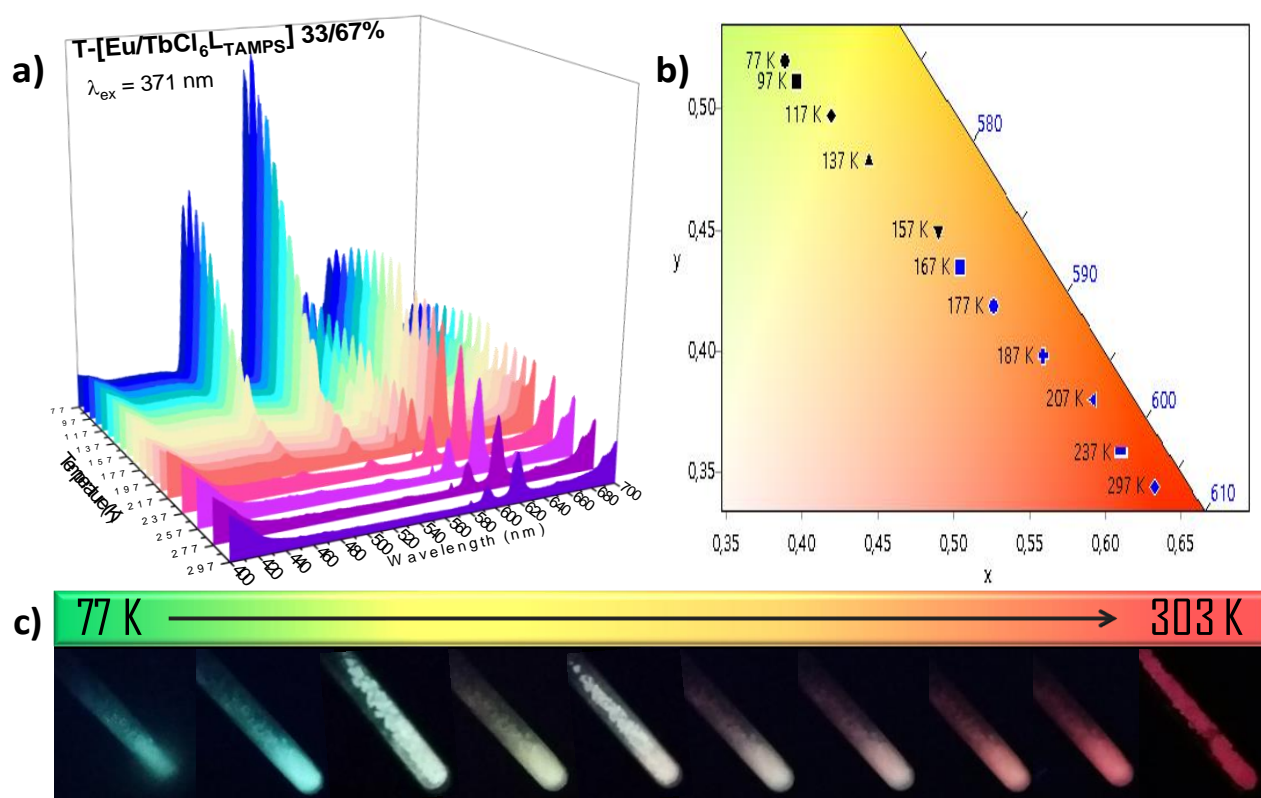
All mixed materials doped with europium and terbium compounds exhibit a similar luminescence behaviour. At room temperature mainly the emission of the europium ion will be observed, while at low temperature the terbium ion emission will show greater intensity. Therefore, the deactivation of the terbium(III) emission when the temperature is increased, allowed us to obtain materials that behave like thermometers. Terbium(III) colour emission is green and the europium(III) one is orange or pink, thereby the change of colour emission will be very clear, even naked eyes, when the temperature is increased. The best result was obtained for M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] in the 50/50% proportion of the lanthanide ions. Not only the change from green to pink emission can be clearly observed when the temperature increases, but the ratio of the area for the main emissive transition of terbium and that of europium versus the temperature presents the highest linearity (Figure 0.3).



**Figure 0.3.** Obtained results for  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6]L_{TAMPS}$ : **a)** The variation of the emission spectrum from 77 K to 297 K.

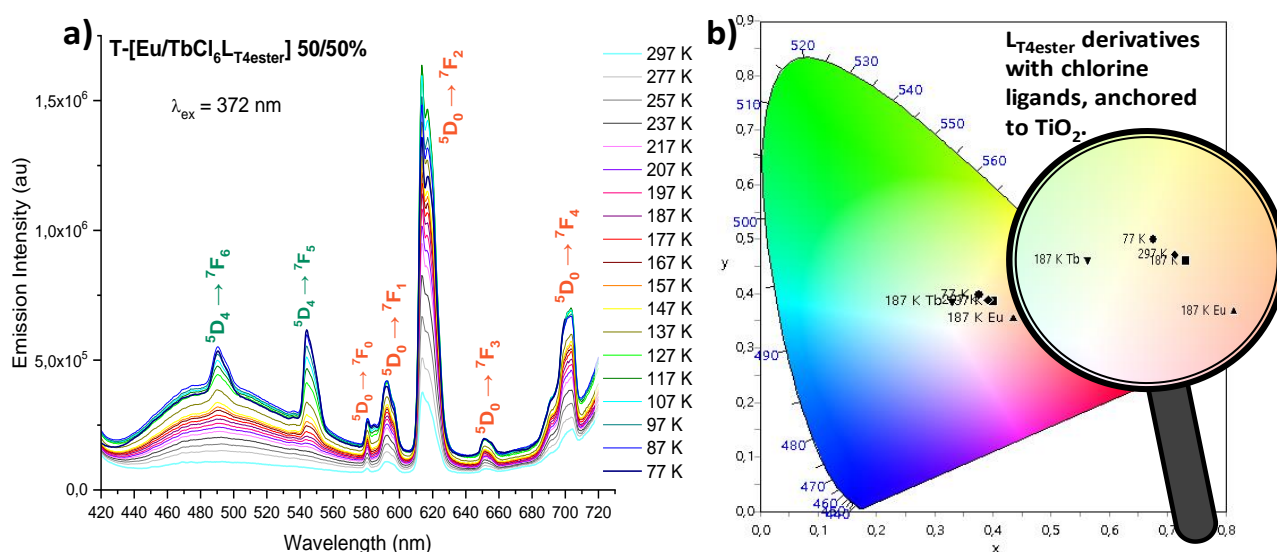
**b)** CIE diagram of the compound emission del at different temperatures, as well as  $M-[Eu(NO_3)_3]L_{TAMPS}$  and  $M-[Tb(NO_3)_3]L_{TAMPS}$  at 187 K. **c)** The ratio of the area for the main emissive transition of terbium and that of europium ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) versus the temperature. **d)** Pictures taken of the compound at 77 K, room temperature, and 323 K under the UV light (365 nm).

As mentioned above, the behaviour as a thermometer is observed in all the mixed compounds of europium(III) and terbium(III), and as an example of doped  $TiO_2$  material, the results obtained for  $T-[Eu/TbCl_6]L_{TAMPS}$  33/67% are presented herein in Figure 0.4.



**Figure 0.4.** Results obtained for T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 33/67% compound: **a)** Emission spectrum variation from 77 K to 297 K. **b)** CIE diagram of the compound emission at different temperatures. **c)** Pictures taken ranging from 77 K to room temperature of the compound, under UV light (365 nm).

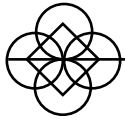
In addition, a white light emitting material (T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4ester</sub>] 50/50%) was obtained due to the not effective energy transfer from the ligand to the lanthanide ions. The sum of the different light contributions -- the fluorescence of the ligand (blue contribution), Tb<sup>3+</sup> emission (green contribution) and Eu<sup>3+</sup> (orange contribution) -- gives as a result white emission (Figure 0.5).



**Figure 0.5.** Results for T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4ester</sub>] 50/50%: **a)** Emission spectrum variation from 77 K to 297 K. **b)** CIE diagram for the compound emission at different temperatures, as well as T-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] and T-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] emission at 187 K.

Preliminary studies of  $\text{SiO}_2$  gels (TEOS-based) doped with lanthanide compounds have been carried out. The objective is to achieve transparent and colourless xerogels with good luminescent properties for later applications. These first results indicate that the presence of the compound in the silica network causes changes in the material's own luminescence; it will either diminish it or induce a bathochromic shift of the emission band. The emission of the material changes from blue to green in the presence of some compounds, regardless of the used lanthanide. The best results have been observed for G-[ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LTBr}$ ], G-[ $\text{TbCl}_3\text{LTBr}$ ], G-[ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LTBr}$ ] and G-[ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{3\text{ester}}$ ], being the latter one, the one that presents the most defined characteristic terbium(III) emission bands. The rest of the compounds used gave an apparent quenching of the own xerogel luminescence. It should be noted that these gels have been obtained with very low concentrations of lanthanide compounds, and by increasing this value the characteristic emission of the metal ions is enhanced. Most of the synthesized xerogels are transparent and with relatively good luminescent properties.





# 1. Introduction.

---

Introducción.

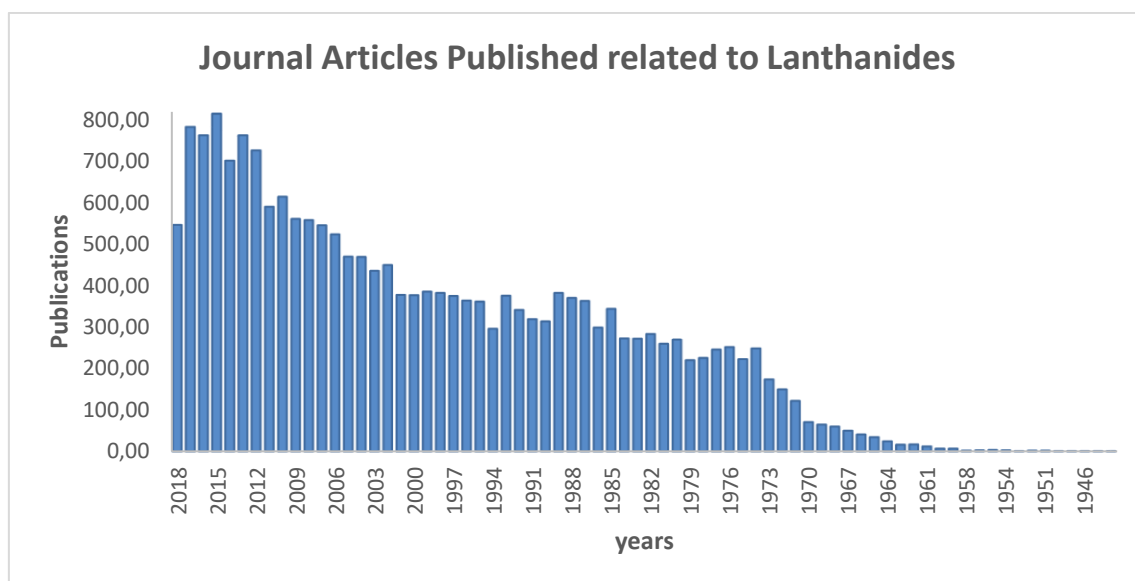




Over the past decades obtaining new materials with better properties has been one of the concerns of industry. Achieving “the best of both worlds” by using the robustness and stability that materials usually offer and providing them with improved properties by doping. Thereby, the selection of the adequate material and dopant is an important step of the process.

In our group, we are interested in lanthanides luminescent properties, which is the light emission produced by a stimulus. That is why we will focus on achieving luminescent materials and selected lanthanide compounds as the dopant. One of the objectives is to obtain a material with better luminescent properties and more robust than the lanthanide compound itself. As a matrix, we decide to try MCM-41, a silica-based mesoporous material,  $\text{TiO}_2$  and silica gel formation. These materials were selected to do a preliminary study of their properties for future applications, like for example solar cells enhancement. We are going to start with a small introduction about lanthanides and the chosen matrices.

As an example of the importance of lanthanides in chemistry investigation, we looked it up on SciFinder the number of papers published about lanthanides up to date. As observed in Figure 1.1 I in the last years the publication of these papers has been increasing. In the last 8 years 22078 papers related to lanthanides have been published, 7779 from those are related to luminescence properties and 250 are based on luminescent doped matrices. These results confirm that our chosen topic is of interest to the scientific society and is booming.



**Figure 1.1.** Published papers related to lanthanides from 1929 to 2018. Information obtained on SciFinder the 16<sup>th</sup> August of 2018.

### 1.1. Lanthanides.

Lanthanides are the fourteen elements that come after lanthanum in the periodic table (Figure 1.2), which, along with the actinides are the *inner transition elements*. They are popularly recognized by the decrease in their ionic radii from La to Lu, known as *lanthanide contraction*. Also known as *rare earth*, though more abundant than gold, the rarity is due to their difficult extraction. All lanthanides appear together in nature associated with mineral complexes and have similar physical properties, therefore, their proper separation is complicated, with the exception of Promethium (Pm) which is a radioactive product from nuclear reactions.<sup>5</sup> These elements are mainly found in the mineral monazite, mostly located in China. In 1794, the first lanthanides were found thanks to Johan Gadolin during an investigation in Ytterby, Sweden. From this moment forward, the rest of lanthanide elements discoveries occur. Cerium (Ce) is the most abundant lanthanide while thulium (Tm), even though is the least abundant one, is more common than bismuth (Bi), arsenic (As) or mercury (Hg). These transition metals are known for their unique properties, such as magnetism and luminescence.


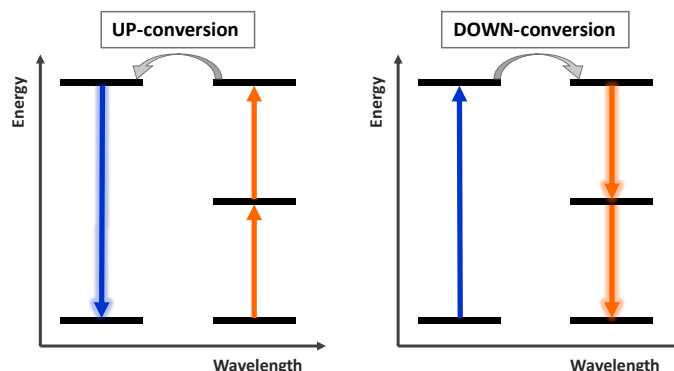
58	59	60	61	<div>Pm</div>	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71													
140.12	Ce	140.91	Pr	144.24	Nd	[145]	<div></div>	150.36	Sm	151.96	Eu	157.25	Gd	158.92	Tb	162.50	Dy	164.93	Ho	167.26	Er	168.93	Tm	173.04	Yb	174.97	Lu
Cerium		Praseodymium		Neodymium		Promethium		Samarium		Europium		Gadolinium		Terbium		Dysprosium		Holmium		Erbium		Thulium		Ytterbium		Lutetium	
[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	
Ce <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>1</sup>		Pr <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>2</sup>		Nd <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>3</sup>		Pm <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>4</sup>		Sm <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>5</sup>		Eu <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>6</sup>		Gd <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>7</sup>		Tb <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>8</sup>		Dy <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>9</sup>		Ho <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>10</sup>		Er <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>11</sup>		Tm <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>12</sup>		Yb <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>13</sup>		Lu <sup>3+</sup> : [Xe]4f <sup>14</sup>	

Figure 1.2. Periodic table extraction of lanthanides elements.

In literature, many applications of lanthanide compounds can be found.<sup>6-9</sup> As an example, trivalent lanthanide compounds are used in NMR to simplify the characterisation of complex organic molecules. The shifting of the organic molecule signals when they are grouped in a small range of the spectrum facilitates their differentiation.<sup>10-13</sup> This is due to the paramagnetic effect of lanthanides, with the exception of lutetium(III) since its 4f orbitals are completely full and therefore there is no decoupled electron and no paramagnetism is shown. Another widespread use is in bioimaging, where the lanthanide compound is tracked by a fluorescence microscope due to its unique luminescence properties,<sup>14-15</sup> as well as their use as sensors, by monitoring the quenching or enhancement of the luminescence.<sup>16-18</sup> Recently, lanthanide MOFs with luminescent properties have shown promising characteristics as sensors for small organic molecules or ions, as well as light-emissive devices.<sup>19-22</sup> Lanthanides have also been used for lasers,<sup>23</sup> catalysis,<sup>24</sup> solar cell enhancement,<sup>25-27</sup> and other applications include, when their emission is in the visible range, the use in lighting such as LED devices, security signals that glow in the dark, or euro banknote marking for counterfeit detection.<sup>28-30</sup> However, lanthanides that show IR emission are specially used in telecommunications.<sup>31</sup>

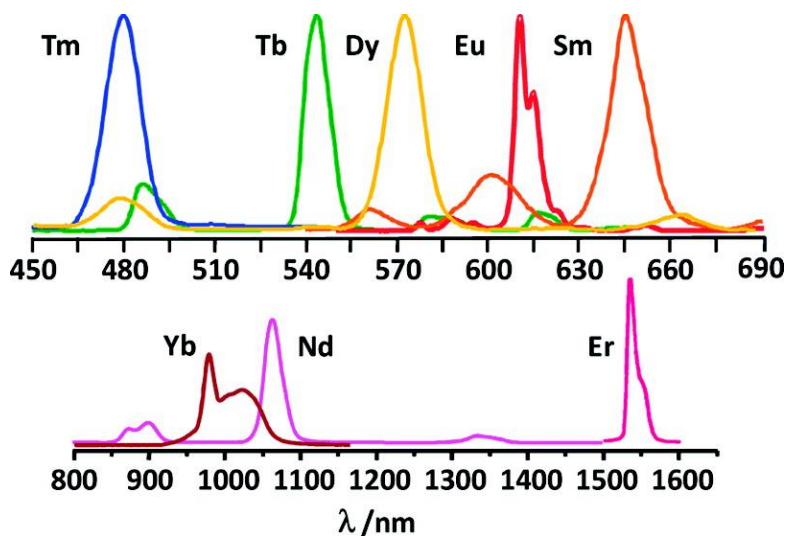
Lanthanides are also interesting for the possibility to give up- or down-conversion processes.<sup>32-34</sup> As shown in Figure 1.3, up-conversion consists of the absorption of two or more photons which lead to the emission of a shorter wavelength (higher energy) than the ones from excitation. Inversely, down-conversion would be the process in which the absorption of a photon leads to the emission of two or more photons of higher wavelength (lower energy) than the absorbed one.



**Figure 1.3.** Schematic representation of up- and down-conversion.

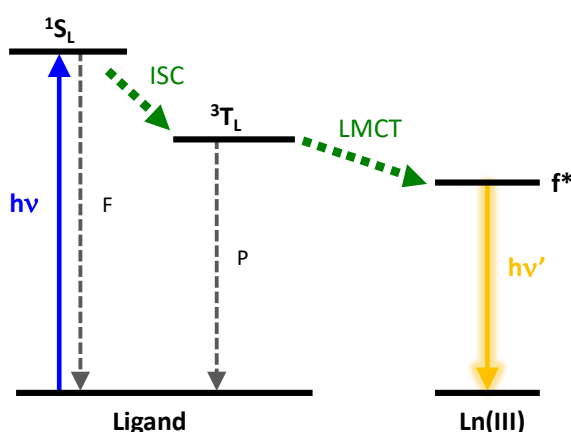
The most common pairs of lanthanide ions used in photon up-conversion are  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ , although these processes sometimes do not need to include two lanthanide ions but are carried through an organic ligand. Up- or down-conversion processes can be used to increase white-light emission,<sup>4</sup> or solar cell absorption enhancement.<sup>2-3, 35-36</sup>

Lanthanides luminescence is characteristic for each ion, it shows large Stokes shifts and is known to present narrow emission bands. Lanthanide ions emission is independent of the ligands coordinated to them because the electrons found in the  $f$  orbitals do not participate in bond formation but are responsible for their luminescent properties. Their emission covers a wide range of the spectrum; depending on the ion, it can be ultraviolet (UV) emission, visible, or near infra-red (NIR). Although their electronic transitions are independent of the coordination environments -- meaning that their emission bands will always correlate to specific  $f$ - $f$  transitions -- the intensity may change dramatically depending on the ligands. Therefore, the  $\text{Gd}^{3+}$  will always give UV emission,  $\text{Tm}^{3+}$  or  $\text{Eu}^{2+}$  blue emission,  $\text{Tb}^{3+}$  green,  $\text{Eu}^{3+}$  orange,  $\text{Sm}^{3+}$  red and the rest of  $\text{Ln}^{3+}$  will have NIR emission (Figure 1.4). Usually, their excited state presents long lifetime values ranging from microseconds to milliseconds. Although groups such as  $-\text{CH}$ ,  $-\text{NH}$  and especially  $-\text{OH}$  can mitigate lifetime values due to their high vibrational frequencies, resulting in the quenching of the lanthanide luminescence.<sup>6</sup>



**Figure 1.4.** Luminescence spectra of some lanthanide tris(B-diketonates). Taken from reference 6.

Laporte rule only allows transitions in which there is a change in parity, therefore those that occur between orbitals of the same sub-level will be prohibited. Since lanthanides emission occurs by transitions from their 4f-4f orbitals, it is forbidden by Laporte rule, and therefore ions' molar absorption coefficients are usually smaller than  $10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Consequently, direct excitation of the ions rarely yields strong luminescence unless a high-power laser excitation is utilized. This can be overcome by coupling an antenna ligand as a sensitizer which will absorb the radiation and transfer it to the excited state of the metal ion. This energy transfer has two proposed mechanisms: Förster resonance energy transfer (FRET), which is a dipole-dipole transfer from the donor to the acceptor, and exchange (Dexter) mechanism.<sup>18, 37</sup> In other words, the ligand fluorescence or phosphorescence is quenched by the lanthanide ion. Thereby if the energy transfer from the sensitizer to the metal ion is not very efficient, the luminescence of both the ligand and the lanthanide ion could be observed. The main energy migration path is the one shown in Figure 1.5; the ligand is excited and by an *Intersystem Crossing* (ISC), it goes from the singlet excited state to its triplet excited state, followed by a *Ligand to Metal Charge Transfer* (LMCT) to the excited state of the lanthanide which will finally be the emitter. The ISC process is favoured by the presence of heavy metals such as lanthanides. But this energy transfer path is not the only one found experimentally, sometimes the singlet excited state may transfer energy onto the lanthanide ion.<sup>38-40</sup>



**Figure 1.5.** Antenna ligand effect. *F* stands for Fluorescence and *P* for Phosphorescence.

The explanation of why lanthanide ions may yield high-intensity emission despite a forbidden transition relies on Laporte rule relaxation. Laporte's parity selection rule implies that the lanthanides' luminescence from f-f transitions can be classified into two types of transitions: the parity-*allowed* magnetic dipole transitions and the parity-*forbidden* electric ones. Non-centrosymmetric interactions, when a lanthanide ion is under the influence of a ligand-field, allow the mixing of opposite-parity electronic states into the 4f wave functions. The selection rule relaxes, and the terms "forbidden" and "allowed" cannot be applied too rigidly.<sup>37, 41</sup>

Lanthanide complexes have some advantages in comparison to organic or organometallic complexes like a higher structural variety due to their high coordination sphere and, in general, better luminescence properties than organic complexes. In our case, we focus on photoluminescence which means that the stimulus will be light-induced. The complex will absorb at a specific wavelength and emit at a different one. Two processes can be discerned: fluorescence and phosphorescence. Fluorescent processes are the ones in which the emission comes from a singlet excited state, whereas when a triplet

state is involved it will be considered phosphorescence. It is also generally studied that fluorescent processes have short lifetime values (0.1 to 100 ns) while phosphorescence will have longer ones ( $\mu\text{s}$  to s and sometimes h), although this definition is not completely accurate. It is true that usually fluorescence will have short lifetime values and phosphorescence longer ones, but this assumption cannot be used to differentiate both processes unless there are no indications about what excited state the emission is coming from. In our case, lanthanide luminescence is considered a phosphorescent process because its excited state is populated from the triplet excited state of the ligand as shown in Figure 1.5. Herein, when the lanthanide luminescent properties are mentioned, it refers to their phosphorescence.

It is well known that  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  present the biggest gap between their ground state and emissive state, thus compared to the other lanthanide ions, their luminescence is not easily quenched by nonradiative processes like the vibration of bond ligands and therefore will be more efficient. This characteristic explains why they have been chosen for most of lanthanide-based visible emission applications.

In this document, we will describe and discuss the synthesis and characterisation of complexes of lanthanide salts coordinated to an organic ligand as well as  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  based materials doped with some of the previously synthesised complexes. The employed lanthanides have been samarium (Sm), gadolinium (Gd), dysprosium (Dy), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb) and mainly europium (Eu) and terbium (Tb).

## 1.2. Antenna Ligand.

Lanthanides luminescence is only possible from their main emissive level (also called the resonance level), such as  $^5\text{D}_0$  for  $\text{Eu}^{3+}$  and  $^5\text{D}_4$  for  $\text{Tb}^{3+}$  (Table 1.1).<sup>6</sup> Therefore, the triplet state of the ligand should match the resonance level of the lanthanide. If the triplet state is higher in energy than resonance level and populates a non-resonance level, the excitation energy is dissipated via nonradiative processes until the resonance level is reached. This latter case of higher energy would lead to slower energy transfer rates, whereas if the energy difference between donor and acceptor is too small a thermally activated back-energy transfer can occur. Latva et al. observed that back-energy transfer from the excited  $\text{Tb}^{3+}$  ion ( $^5\text{D}_4$  level) to the lowest triplet state of the ligand occurs when the energy difference between them is less than  $1850\text{ cm}^{-1}$ .<sup>42</sup> A good antenna ligand triplet state should maximize the energy transfer and minimize the back-energy transfer.<sup>6, 8</sup> The central metal ions, particularly Gd(III), display larger energy gaps between higher ground state and lower excited state than the peripheric ones.<sup>1</sup> Hence, nonradiative deactivation processes such as coupling to solvent vibrational modes are less efficient for the former, resulting in strongly emissive ions.<sup>43</sup> Although other factors have to be taken into consideration; Gd(III) displays, the largest energy gap and it is more difficult to populate its excited emissive state, especially with the use of an organic ligand.

---

<sup>1</sup> See Figure A.397 in the Supplementary Information (Anexos).

**Table 1.1.** Selected Luminescent Properties of Ln(III) Ions<sup>a</sup> (Data table copied from reference 6)

Ln	G	I	F	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ or $\text{nm}^b$ )	gap ( $\text{cm}^{-1b}$ )	$\tau^{\text{rad}}$ ( $\text{ms}^b$ )
<b>Ce</b>	$^2F_{5/2}$	5d	$^2F_{5/2}$	tunable, 300-450		
<b>Pr</b>	$^3H_4$	$^1D_2$	$^3F_4, ^1G_4, ^3H_4, ^3H_5$	1.0, 1.44, 600, 690	6940	(0.05 <sup>c</sup> -0.35)
		$^3P_0$	$^3H_J$ ( $J = 4-6$ )	490, 545, 615	3910	(0.003 <sup>c</sup> -0.02)
		$^3P_0$	$^3F_J$ ( $J = 2-4$ )	640, 700, 725		
<b>Nd</b>	$^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2}$	$^4I_J$ ( $J = 9/2-13/2$ )	900, 1.06, 1.35	5400	0.42 (0.2-0.5)
<b>Sm</b>	$^6H_{5/2}$	$^4G_{5/2}$	$^6H_J$ ( $J = 5/2-13/2$ )	560, 595, 640, 700, 775	7400	6.26
		$^4G_{5/2}$	$^6F_J$ ( $J = 1/2-9/2$ )	870, 887, 926, 1.01, 1.15		
		$^4G_{5/2}$	$^6H_{13/2}$	877		
<b>Eu<sup>d</sup></b>	$^7F_0$	$^5D_0$	$^7F_J$ ( $J = 0-6$ )	580, 590, 615, 650, 720, 750, 820	12300	9.7 (1-11)
<b>Gd</b>	$^8S_{7/2}$	$^6P_{7/2}$	$^8S_{7/2}$	315	32100	10.9
<b>Tb</b>	$^7F_6$	$^5D_4$	$^7F_J$ ( $J = 6-0$ )	490, 540, 580, 620	14800	9.0 (1-9)
				650, 660, 675		
<b>Dy</b>	$^6H_{15/2}$	$^4F_{9/2}$	$^6H_J$ ( $J = 15/2-9/2$ )	475, 570, 660, 750	7850	1.85 (0.15-1.9)
		$^4F_{15/2}$	$^6H_J$ ( $J = 15/2-9/2$ )	455, 540, 615, 695	1000	3.22 <sup>b</sup>
<b>Ho</b>	$^5I_8$	$^5S_2$	$^5I_J$ ( $J = 8, 7$ )	545, 750	3000	0.37 (0.51 <sup>c</sup> )
		$^5F_5$	$^5I_8$	650	2200	0.8 <sup>c</sup>
		$^5F_5$	$^5I_7$	965		
<b>Er<sup>e</sup></b>	$^4I_{15/2}$	$^4S_{3/2}$	$^4I_J$ ( $J = 15/2, 13/2$ )	545, 850	3100	0.7 <sup>c</sup>
		$^4F_{9/2}$	$^4I_{15/2}$	660	2850	0.6 <sup>c</sup>
		$^4I_{9/2}$	$^4I_{15/2}$	810	2150	4.5 <sup>c</sup>
		$^4I_{13/2}$	$^4I_{15/2}$	1.54	6500	0.66 (0.7-12)
<b>Tm</b>	$^3H_6$	$^1D_2$	$^3F_4, ^3H_4, ^3F_3, ^3F_2$	450, 650, 740, 775	6650	0.09
		$^1G_4$	$^3H_6, ^3F_4, ^3H_5$	470, 650, 770	6250	1.29
		$^3H_4$	$^3H_6$	800	4300	3.6 <sup>c</sup>
<b>Yb</b>	$^2F_{7/2}$	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$	980	10250	2.0 (0.5-2.0) <sup>f</sup>

<sup>a</sup> G = ground state; I = main emissive state; F = final state; gap = energy difference between I and the highest SO level of F. <sup>b</sup> Values for the aqua ions,<sup>44</sup> otherwise stated, and ranges of observed lifetimes in all media, if available, between parentheses. <sup>c</sup>Doped in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  or in  $\text{YLiF}_4$  (Ho), or in  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (Dy).

<sup>d</sup> Luminescence from  $^5D_1$ ,  $^5D_2$  and  $^5D_3$  is sometimes observed as well. <sup>e</sup> Luminescence from four other states has also been observed:  $^4D_{5/2}$ ,  $^2P_{3/2}$ ,  $^4G_{11/2}$ ,  $^2H_{9/2}$ . <sup>f</sup> Complexes with organic ligands: 0.5-1.3 ms;<sup>45-46</sup> solid-state inorganic compounds:  $\approx 2$  ms.

A good antenna ligand should provide a stable  $\text{Ln}^{3+}$  coordination, preventing the introduction of solvent molecules in the inner coordination sphere to avoid quenching of the emitting excited state by energy loss through vibrational modes of the solvent. As mentioned above, antenna ligands should have a triplet excited state suited to maximise energy transfer. Lanthanide(III) ions are hard Lewis acids and exhibit a preference for hard, negatively charged donor atoms such as oxygen or fluoride compared with softer bases such as sulphur or nitrogen when they act as monoligands. And lanthanides coordination number goes up to 12, being 8 and 9 the most common ones. Ligands bearing heteroaromatic rings can be good sensitizers for  $\text{Ln}^{3+}$  thanks to their high molar absorption coefficients.

There are three strategies to ensure good luminescence of the lanthanide complex, based on different ligand designs.<sup>40</sup>

- The first strategy is to design ligands lacking a sensitizer unit, which strongly coordinates to the lanthanide ion in a 1:1 ratio. One of the ligand coordination sites needs to be available to introduce the needed sensitizer. Such systems are often based on the 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetic acid (dota) and its cyclen macrocycle, or diethylenetriaminepentaacetic acid (dtpa). In those examples, one of the carboxylic acids is typically coupled to a sensitizer through an amide bond.<sup>47</sup>
- In the second strategy, several sensitizer units are introduced to enhance the extinction coefficient. The architecture allows the presence of several emissive lanthanide centres per complex. This is the case for the dendrimeric polyaminoamine (PAMAM).<sup>48</sup>
- The third strategy is to directly coordinate the sensitizer to the lanthanide ion, therefore, suitable coordination sites are required. Examples include  $\beta$ -diketones and pyridine-containing ligands such as dipicolinates, among others. This strategy is often adopted because it ensures that the sensitizer is close to the lanthanide ion, which maximises its energy transfer rate.<sup>37</sup>

In our case, we selected the third strategy and focused our studies on nitrogen donor ligands. Herein, we will present our results obtained with terpyridines, phenanthrolines, and quinoline-based ligands.

### 1.2.1. Terpyridines.

Terpyridines can behave as tridentate ligands due to their three nitrogen atoms and have been used in supramolecular chemistry as coordination ligands.<sup>49</sup> The triplet state is approximately  $22200\text{ cm}^{-1}$ , which makes them a good sensitizer for lanthanides, especially with europium(III) and terbium(III).<sup>41</sup> Thereby, some examples can be found in literature about terpyridine-based lanthanide complexes.<sup>37, 50-52</sup> In our group, they have been previously used and studied as lanthanide antenna ligands, especially 4'-phenylterpyridines.<sup>53</sup> Hence, we synthesised:

- 4'-(4-hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (LT<sub>4OH</sub>).
- 4'-(3-hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (LT<sub>3OH</sub>).
- methyl-2-(4([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-il))-phenoxyacetate (LT<sub>4ester</sub>).
- methyl-2-(3([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-il))-phenoxyacetate (LT<sub>3ester</sub>).
- (3-trimethoxysilylpropyl)-[4'-(4-oxyphenyl)-2',2':6',2''-terpyridin]acetamide (LT<sub>AMPS</sub>).
- 4'-(4-bromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (LT<sub>Br</sub>).

### 1.2.2. Phenanthroline.

Phenanthrolines have also shown good aptitude as coordination ligands for transition metals, in some cases resulting in complexes with luminescent properties.<sup>54</sup> The antenna effect for this ligand might be slightly different, as Jean-Claude G. Bünzli and co-workers demonstrated.<sup>55</sup> Sometimes, intraligand charge transfer (ILCT) states simply act as relays between the singlet and the triplet states, as they have demonstrated for adducts of europium chloride with phenanthroline. Some examples of phenanthroline-based lanthanide complexes can be found in the literature.<sup>37, 41, 55-56</sup>

We synthesised 5-nitro-1,10-phenanthroline (L<sub>FNO2</sub>) and 5-amin-1,10-phenanthroline (L<sub>FNH2</sub>) following what has been described in previous literature.<sup>57</sup>

### 1.2.3. Quinoline.

Another type of ligand that we will use is a quinoline derivative. In literature, rigid and bulky quinoline-based ligands have been used to obtain dinuclear lanthanide complexes.<sup>58</sup> Also, taking advantage of the well-known chelation enhancement fluorescence effect by means of ligands containing quinolyl coordinating moiety has been extensively used for sensing,<sup>59</sup> and as chiral quinoline-based lanthanide ion complexes.<sup>60</sup>

Herein, we will describe the synthesis of two 8-hydroxyquinoline bridged by 2,6-dimethylpyridine ( $L_{PQ}$ ) to obtain a chelation type ligand.<sup>61</sup> Based on this reaction we decided to synthesise two 4'-(4-hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine bridged as well by 2,6-dimethylpyridine ( $L_{PT4OH}$ ) to achieve a ligand with two possible coordination centres.

### 1.3. Matrix.

Anchoring complexes to a matrix has the advantage of obtaining materials with higher thermal stability and a better mechanical resistance and thus, more robust materials. In addition, luminescent complexes should display an increase in their emission intensity. When complexes are anchored, their rigidity increases thus minimizing vibrational non-radiative processes. The enhancement of their properties favours the development of potential application as functional materials.<sup>37</sup> Hitherto, lanthanide-based luminescent materials such as polymers,<sup>62-63</sup> nanotubes,<sup>64</sup> nanoparticles,<sup>65-67</sup> quantum-dots,<sup>68-69</sup> self-assembled supramolecular structures,<sup>70-71</sup> and MOFs,<sup>72</sup> etc., demonstrate exciting properties and promising future applications.

In our case, we doped  $SiO_2$  and  $TiO_2$  based materials with lanthanide coordination compounds to achieve new luminescent materials. To be more precise, as  $SiO_2$ -based materials, we prepared MCM-41 doped with lanthanide complexes and luminescent gels. Our goal was to obtain luminescent materials and study their luminescent properties for further applications such as solar cells enhancement or emissive devices. As a result, we observed that mixed lanthanide materials, especially the europium and terbium combination, displayed a thermo-sensor behaviour. Many examples can be found in literature about europium and terbium-based thermometers.<sup>73-75</sup> One of the advantages of europium and terbium luminescent combination is that their individual emissions are the complementary colours red/orange and green respectively. Thereby, when used together, the emission colour will go through green, yellow, and red/orange, which are an easily distinguishable transition. Energy transition from the terbium ion to the europium ion has been reported, for example, in Kohei Miyata *et al.*'s work. Nonetheless, we found no evidence in our doped materials that such energy transition takes place. What is observed is that terbium(III) emission is quenched by temperature, while europium(III) emission remains nearly constant. Therefore, at low temperature a green emission is observed, while at high temperature, the red/orange emission will be the dominant one. Zhang *et al.* presented this year an  $Eu^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  thermometer where the same behaviour as ours is shown, although in their case, an energy transfer from terbium to europium is observed.<sup>76</sup>

Taking advantage of the successful achievement of luminescent porous materials, we decided to test them as ammonia sensors. However, the obtained results were not conclusive and further studies are required.



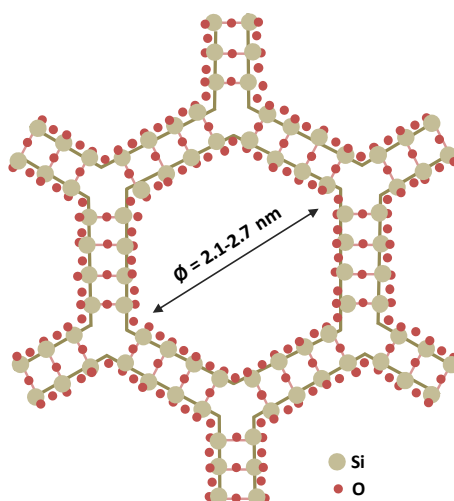
The results and luminescent properties will be described in detail in the *Results and Discussion* section (Discusión de Resultados).

### 1.3.1. MCM-41.

Based on IUPAC, porous materials can be classified into three categories according to their pore diameter:

- *Microporous*: those with pore diameter smaller than 2 nm.
- *Mesoporous*: pore diameter between 2 and 50 nm.
- *Macroporous*: pore diameter larger than 50 nm.

MCM-41 is an ordered mesoporous matrix of  $\text{SiO}_2$ , in a hexagonal framework structure with unit cell size ranges from 4.5 to 4.8 nm and pore size from 2.1 to 2.7 nm (Figure 1.6). The synthesis consists of a surfactant-sol-gel process to ensure structural order. It is a robust stable host and its pore surfaces can be functionalized to covalently bind functional moieties and active species.<sup>77</sup>

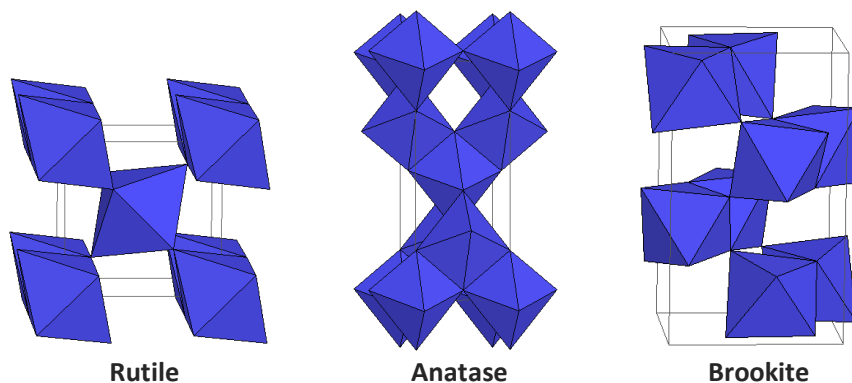


**Figure 1.6.** Schematic representation of the MCM-41 structure.

This type of matrix can be used in catalysis,<sup>78-79</sup> as drug delivery coating,<sup>80</sup> or as solid phase extractant, membrane, sieve or adsorbent for water treatments,<sup>81-83</sup> gas purification,<sup>84-85</sup> or for phospholipids extraction in milk.<sup>86</sup> Nonetheless, we are more interested in MCM-41 luminescent materials doped with lanthanide ions;<sup>87</sup> more specifically, we will focus on functionalized MCM-41.<sup>88-91</sup> Shuhui Bo and colleagues reported the preparation of lanthanide complexes covalently bonded to a terpyridine-functionalized silica matrix.<sup>92</sup> We observed that the addition of a lanthanide salt directly to the matrix does not display good luminescent properties. Thereby, we decided to anchor the lanthanide complex directly to the MCM-41 instead of functionalizing the matrix with the terpyridine first and then adding the lanthanide salt. We proposed this order of reaction to ensure that all the lanthanide salt added is successfully coordinated to the ligand. To prepare this new material, we used a functionalized terpyridine as a sensitizer, with an -OH, -COOMe or 3-(aminopropyl) trimethoxysilane (AMPS) residue as a functional group. These terminal groups are able to bond to the matrix through the -OH terminal groups, resulting in new luminescent MCM-41 materials.

### 1.3.2. $\text{TiO}_2$ .

Titanium dioxide, or titania, ( $\text{TiO}_2$ ) is sourced from rutile, anatase and brookite minerals. It can also be obtained from ilmenite, which is a titanium-iron oxide mineral. Rutile and anatase display a tetragonal crystal system, while brookite is the orthorhombic variant (Figure 1.7). It is mostly known for its use as a pigment, not only for paint, but also used in food colouring, toothpaste, and sunscreen.



**Figure 1.7.**  $\text{TiO}_2$  possible crystal structures, rutile, anatase, and brookite. Obtained from *Mineral Structure and Property Data* from the University of Colorado.

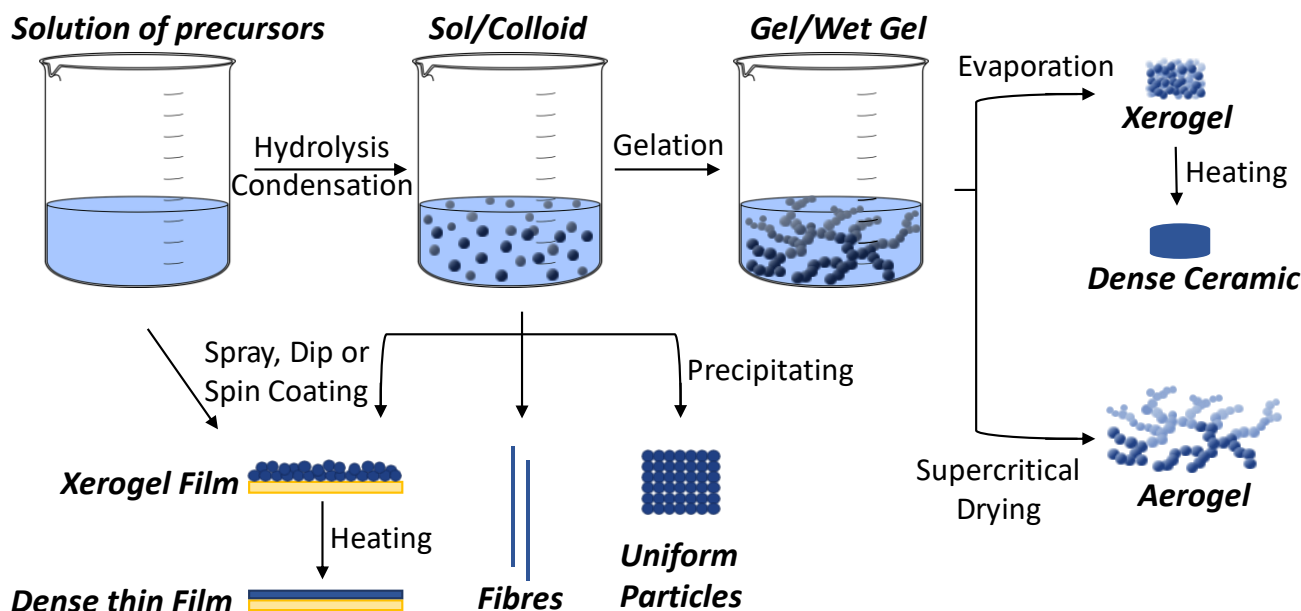
Many other applications can be found in the literature, such as catalysis,<sup>93-95</sup> solar cells,<sup>96-97</sup> films,<sup>98-99</sup> ceramic,<sup>100</sup> and biological,<sup>101-102</sup> among others.

Titania presents good chemical and thermal stability and excellent electronic and optical properties, thus making it a proper substrate for lanthanide ions.<sup>103-105</sup> As with MCM-41, we used the same ligands with a functional group that can bind with the -OH terminal groups of  $\text{TiO}_2$ , in order to obtain improved luminescence properties. As a result, the characteristic emission of lanthanide ions is clearly displayed. Another difference to consider, when compared to the references, is the excitation wavelength needed to observe the emission. For example, in Lei Cui *et al.*'s work,<sup>103</sup> the  $\text{Eu}^{3+}$  emission is observed when excited at 395 nm, which corresponds to the  $^7\text{F}_0\text{-}^5\text{L}_6$  transition proper of the europium ion. In our case since a sensitizer is used, the excitation wavelength used will range from approximately 300-380 nm, depending on the ligand. Nonetheless, the results are not as good as the ones observed with MCM-41, their emission intensity is lower.

### 1.3.3. $\text{SiO}_2$ Gels.

A gel is a solid material with a jelly-like texture that consists of a liquid medium held by surface tension effects within a three-dimensional solid network. In other words, liquid molecules dispersed in a solid, and the process we will follow to obtain them is called the *sol-gel* method. Kassio P.S. Zanoni *et al.* described the sol-gel method as a synthesis that can lead to materials with high degree of molecular homogeneity and purity even at ambient temperature, also exhibiting a refined conformation and microstructural control, in compositions that would be unfeasible by solid-state reactions.<sup>77</sup> The sol-gel methodology can be employed to produce several classes of materials like nanoparticles, thin films, fibres, gels, glasses and ceramic powders as schematically shown in Figure 1.8. The morphological and mechanical

characteristics of the material can be controlled; depending on the synthetic conditions, the resultant product might be amorphous or crystalline and by controlling the evaporation process, bulky or porous samples can be obtained. However, the procedure and reaction conditions must be as precise as possible because any changes can affect the resulting material and therefore, will affect the reproducibility. The most common ones are the silica-based or aluminosilicates although, for example, titania-based ones can also be prepared.<sup>106</sup>



**Figure 1.8.** Sol-gel process schematically presented and the materials that can be obtained with it.

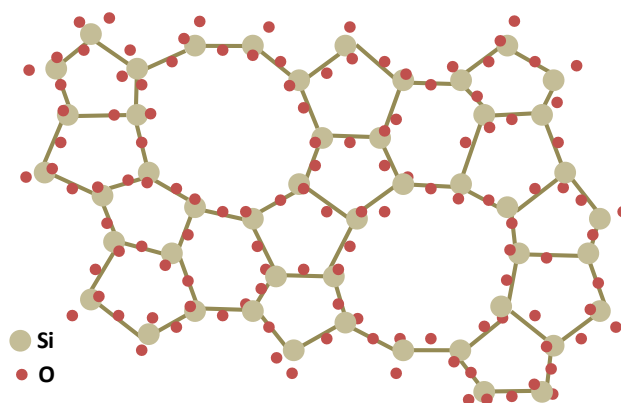
In our case, we prepared gels from  $\text{SiO}_2$  and the process formation consists of three main steps:

1. The solution of the precursors. Ethanol, tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silicon precursor and water. Once all mixed, the hydrolysis and condensation reactions of TEOS will start.
2. TEOS molecules will condense giving a colloidal suspension. This formation can be observed using a laser, colloids will disperse the light and the beam will be clearly observed going through the “solution”.
3. The colloids start to aggregate, forming a three-dimensional network which will grow and expand until it reaches the container wall. The viscosity of the liquid will increase until it acquires the jelly-like consistency and will maintain its shape when turned upside down.

We must keep in mind the gels are constantly growing and changing, thus, to stop the process, the remaining liquid must be removed so hydrolysis and condensation processes will stop. Therefore, the evaporation of the liquid in the gel takes place to give a xerogel or aerogel. There are two possible evaporation processes depending on the desired material properties. The *xerogel* is obtained under mild evaporation conditions. The network collapses as the liquid slowly evaporates and the volume of the remaining solid will be considerably less than the initial one. This sort of material will usually have a pore size smaller than 20 nm, whereas the *aerogel* will be lightweight and more porous than xerogels, greater than 20nm of diameter. In this case, the evaporation must be done in supercritical conditions, so the liquid will be in equilibrium with its gas phase and the network will remain nearly intact. Therefore, the volume of

the resulting solid will remain approximately the same as the gel one. In some cases, the final step to obtain a stable material is to sinter it which will give it greater density.

These types of gels and MCM-41 present the same composition, the main difference being in their structure. While MCM-41 is an ordered porous material, these gels will not present any order in their structure (Figure 1.9) because no surfactant is used in this process.



**Figure 1.9.** Schematic representation of a silica-based gel structure.

As mentioned above and shown in Figure 1.8, many types of materials can be prepared with the sol-gel synthesis, giving the possibility of being used in multiple applications. We will, therefore, focus on lanthanide-doped materials prepared by the sol-gel process to give luminescent materials that can be used for solar cells, telecommunications, light emissive devices, optical and biomedicine application.<sup>7-8, 107</sup> For example, Flavia Artizzu and colleagues describe an europium(III)-based luminescent nanomaterial through remote sensitization for lighting applications. The europium ion is confined into a thin silica shell, formed by the sol-gel process, which prevents external quenching and provides a short distance from the metal ion to the sensitizer, grafted on the surface.<sup>108</sup>

We continue the sol-gel process until we obtain the xerogel, which will be the state that we will characterise. Our aim is to produce a colourless and transparent luminescent material. Instead of doping the gel directly with the lanthanide ions, we used our previously synthesised complexes. We proposed two different approaches: using a ligand that has terminal -OH or -OMe groups available for the hydrolysis and condensation processes that occur and integrate into the gel network or using ligands soluble in ethanol to ensure a homogeneous distribution. We used lanthanide complexes with the  $L_{TAMPs}$  ligand for the first approach and  $L_{TBr}$  ligands or complexes with aliphatic chains for the second approach. Although, some of our lanthanide complexes fulfil both premises: those with  $L_{T3OH}$  and  $L_{T3ester}$  ligands.

The main advantage that complexes synthesised by the sol-gel method have, compared to the MCM-41 and  $TiO_2$  ones, is the possibility to obtain a greater number of luminescent materials with different characteristics and shapes, expanding their possible future applications. Nevertheless, these luminescent xerogel syntheses that we present are still in the initial phase of the study, thereby, the results are preliminary. Although, we must highlight that some of these results are really promising.

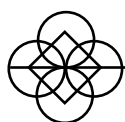
#### **1.4. Objectives.**

Our main goal is to obtain new luminescent material. Therefore, we focused on the synthesis of adequate antenna ligands that confer effective energy transfer to the lanthanide ions, and that would coordinate to the matrix. Especially 4'-phenylterpyridines derivatives, by modifications on their substituents to facilitate such coordination to the matrix.

Observe if structural changes occur when the matrix is doped (TEM, STEM), as well as the temperature stability of the complexes when anchored (TGA). Moreover, the study of the new materials' luminescent properties and their behaviour toward stimuli, such as the temperature or the presence of organic molecules, to be used as sensors, along with the influence of the matrices to overall quantum yield.

The possibility to observe up- or down-conversion in materials doped with two different lanthanides or using a single ligand with two available positions to coordinate the lanthanide ion.





## 2. Discusión de Resultados.

---

Results and Discussion.





En este capítulo, se describe la síntesis, caracterización y propiedades de los ligandos orgánicos, sus correspondientes complejos metálicos y los materiales obtenidos con éstos para este trabajo. Para facilitar el seguimiento del texto, los ligandos y compuestos se nombrarán siguiendo un código. *L* significa *ligando* y el subíndice que aparece a continuación especificará de que ligando se trata y el grupo funcional que presenta. De este modo, el subíndice *T* corresponderá a los ligandos con base de *terpiridina* mientras que el subíndice *F* se empleará para los derivados de *fenantrolinas*. Además de estos ligandos, se han sintetizado otros con puente de piridina a los que designaremos como  $L_P$  seguido del código de los ligandos unidos a la piridina puente. Así pues,  $L_{PQ}$  corresponderá al ligando formado por dos derivados de quinoleína unidos por un ligando puente de piridina. La abreviatura para nombrar los complejos de lantánidos consistirá en la sal de lantánido empleada seguida del ligando entre corchetes. Las matrices empleadas en esta memoria son la *MCM-41*,  $TiO_2$  y la formación de *geles* dopados y sus abreviaturas serán *M*, *T* y *G* respectivamente.

Por ejemplo, el complejo de  $[Gd(NO_3)_3(\text{metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato}]$  anclado a *MCM-41* se abreviará como  $M-[Gd(NO_3)_3L_{T3ester}]$  ya que se ha empleado como sal nitrato de gadolinio.

In this chapter, we describe the synthesis, characterization and properties of organic ligands, their corresponding metal complexes and the materials obtained with them in this work. To facilitate the comprehension of the text, the ligands and compounds will be named following a code. *L* means ligand and the subscript that appears below will specify which type of ligand it is followed by its functional group. Therefore, the subscript *T* will correspond to ligands based on terpyridines, while the subscript *F* will be used for the phenanthroline derivatives. In addition, ligands with a pyridine bridge were synthesised and will be designated as  $L_P$  followed by the code of the ligands bound to the pyridine bridge. For example,  $L_{PQ}$  for the ligand synthesised with two quinoline derivatives bounded through a pyridine bridge. The abbreviation to name lanthanide complexes will consist of the lanthanide salt used followed by the ligand in square brackets. The matrices used in this thesis are the *MCM-41*,  $TiO_2$  and the formation of doped gels, and their abbreviations will be *M*, *T* and *G* respectively.

For example, the complex of  $[Gd(NO_3)_3(\text{methyl-2-(3([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl))-phenoxyacetate}]$  anchored to *MCM-41* will be abbreviated as  $M-[Gd(NO_3)_3L_{T3ester}]$ .

### 2.1. Derivados de 4'-fenilterpiridina.

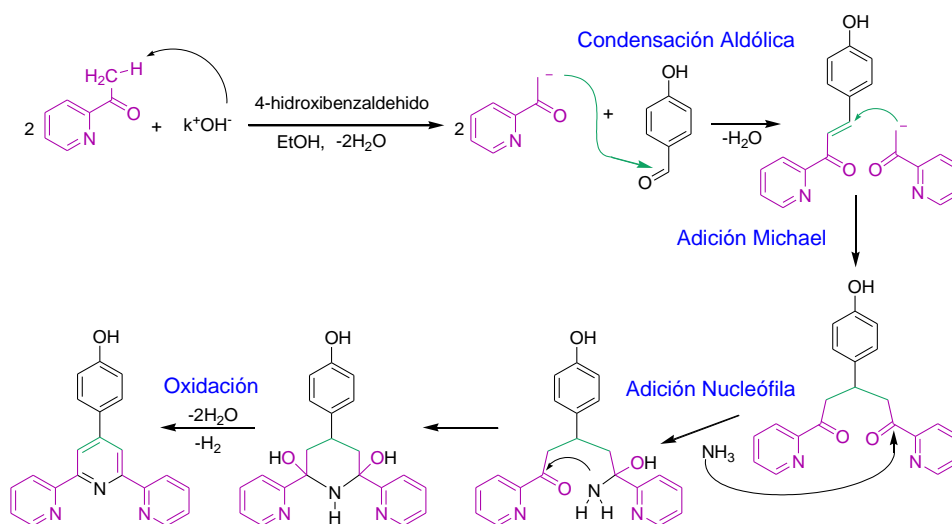
Como ligando antena principal se han seleccionado derivados de fenilterpiridinas 4' y 3'-sustituidas. Se han seleccionado estos ligandos ya que nuestro grupo de investigación tiene un amplio conocimiento en la preparación de fenilterpiridinas 4'-sustituidas y las propiedades que presentan.

La obtención de terpiridinas se puede realizar por distintos métodos. Se dividen principalmente en dos tipos de estrategias, las basadas en ensamblamiento de anillos o por procedimientos de acoplamiento cruzado.<sup>109-110</sup> Cabe destacar como estrategias de ensamblamiento de anillos los métodos de Kröhnke y análogos con ligeras variantes,<sup>111-114</sup> Sauer,<sup>115</sup> o Potts.<sup>116</sup> En cuanto a las basadas en acoplamiento cruzado suelen ser del tipo Stille, es decir, llevadas a cabo con Pd(0).<sup>117-118</sup>

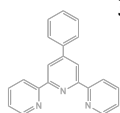
#### 2.1.1. Síntesis de $L_{T4OH}$ , $L_{T3OH}$ y $L_{TBr}$ .

En nuestro caso la síntesis de  $L_{T4OH}$ ,  $L_{T3OH}$  y  $L_{TBr}$  se ha realizado según lo descrito en la bibliografía,<sup>53</sup> siguiendo el método Kröhnke (figura 2.1) ya que se realiza en una sola etapa y el ligando precipita en el medio de reacción facilitando así su aislamiento. Se mezcla 2-acetilpiridina, hidróxido de potasio, disolución de amoníaco al 30 % y 4-hidroxibenzaldehído para  $L_{T4OH}$ , 3-hidroxibenzaldehído para  $L_{T3OH}$  y 4-bromobenzaldehído para  $L_{TBr}$ , en etanol y proporción 2:2.7:4.6:1 respectivamente. Para obtener  $L_{T4OH}$  y  $L_{T3OH}$  se dejan los reactivos en agitación durante 24 h y se añade ácido acético glacial para neutralizar el exceso de amoníaco añadido hasta la aparición de un sólido claro que será el producto deseado. Sin embargo, en el caso de  $L_{TBr}$  se dejan los reactivos en agitación durante 2 h y se filtra el sólido claro que corresponde al ligando. Una vez aislado el producto correspondiente, este se recrystaliza en etanol en todos los casos.

Los rendimientos de estas reacciones se encuentran entre el 25 y el 45 %, acordes con los obtenidos en la referencia empleada.

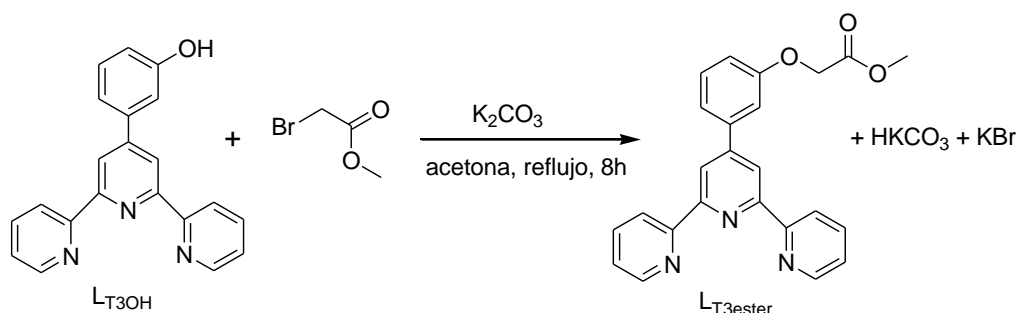


**Figura 2.1.** Mecanismo de reacción de  $L_{T4OH}$  por el método de Kröhnke, que consiste en una condensación aldólica en medio básico, adición Michael y una adición nucleófila seguida de una oxidación.



### 2.1.2. Síntesis de $L_{T4ester}$ , $L_{T3ester}$ .

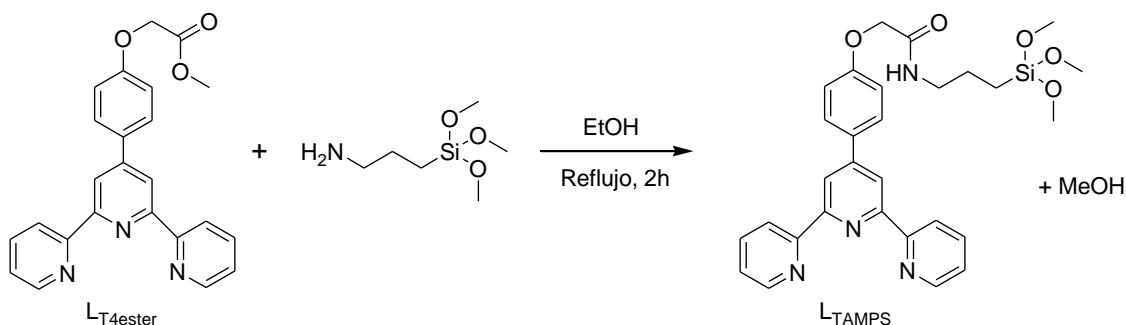
Para la obtención de estos derivados se parte de  $L_{T4OH}$  y  $L_{T3OH}$  previamente explicados. Se mezclan en acetona,  $L_{T4OH}$  para  $L_{T4ester}$  y  $L_{T3OH}$  para  $L_{T3ester}$  con carbonato de potasio y bromoacetato de metilo en proporciones 1:1:1. Tras 8 h en agitación y a reflujo se filtran los restos de carbonato presentes y se concentra a mínimo volumen y guarda en el congelador la disolución para favorecer la aparición de un sólido blanco que corresponde al ligando. En el caso de  $L_{T3ester}$ , al ser muy soluble en acetona, es necesario llevar la disolución a sequedad para poder aislarlo. Los rendimientos son del 83% y 70% respectivamente. En la figura 2.2 se presenta el esquema de síntesis de  $L_{T3ester}$  como ejemplo.



**Figura 2.2.** Esterificación de la 4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina.  $L_{T3OH}$  y  $L_{T3ester}$  presentan la nomenclatura empleada en la asignación de protones.

### 2.1.3. Síntesis de $L_{TAMPS}$ .

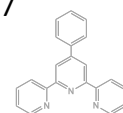
Se añaden en cantidades estequiométricas  $L_{T4ester}$  y 3-(aminopropil)trimetoxisilano (AMPS) y se deja en agitación durante 2 h a reflujo de etanol (figura 2.3). Una vez transcurrido ese tiempo se lleva a sequedad, dando como producto un aceite marrón. Debido a la dificultad de aislarlo, éste se emplea in situ para la coordinación del lantánido.



**Figura 2.3.** Esquema de reacción de formación de (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida ( $L_{TAMPS}$ ). También viene representada la nomenclatura para la asignación de protón.

### 2.1.4. Síntesis de complejos metálicos con derivados de 4'-fenilterpiridina.

En la mayoría de los casos la coordinación de sales de lantánido se lleva a cabo en etanol, a temperatura ambiente y durante 2 h. No obstante, los derivados de  $L_{T4ester}$  y  $L_{T3ester}$  se obtienen en acetona debido a que se ha constatado por RMN  $^1\text{H}$  que el grupo metiléster de estos ligandos es inestable en etanol



dando lugar a mezclas. Cabe destacar que  $LT_{3\text{ester}}$  y  $LT_{\text{AMPS}}$  se emplean in situ, sin aislar, debido a su dificultad de obtención.  $LT_{3\text{ester}}$  por ser muy soluble y  $LT_{\text{AMPS}}$  por dar un aceite difícil de separar y manipular.

Los derivados de  $LT_{\text{Br}}$  se obtienen en etanol, pero a 60 °C y tras 3 h en agitación. Cuando la coordinación de la sal de lantánido da lugar a un precipitado este se filtra y lava con etanol y éter para favorecer su secado. En los casos en los que no aparece dicho precipitado, principalmente los derivados de  $LT_{3\text{ester}}$ , se fuerza la aparición del precipitado concentrando la disolución y adicionando éter.

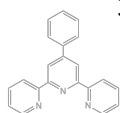
A pesar de los diversos intentos no se han logrado obtener los compuestos de fluoruro de europio con  $LT_{4\text{OH}}$ ,  $LT_{\text{AMPS}}$  y  $LT_{\text{Br}}$ . Se probaron diversas aproximaciones tales como aumentar el tiempo de reacción, calentar la disolución y empleo de atmósfera inerte, sin embargo, ninguna dio lugar al compuesto deseado.

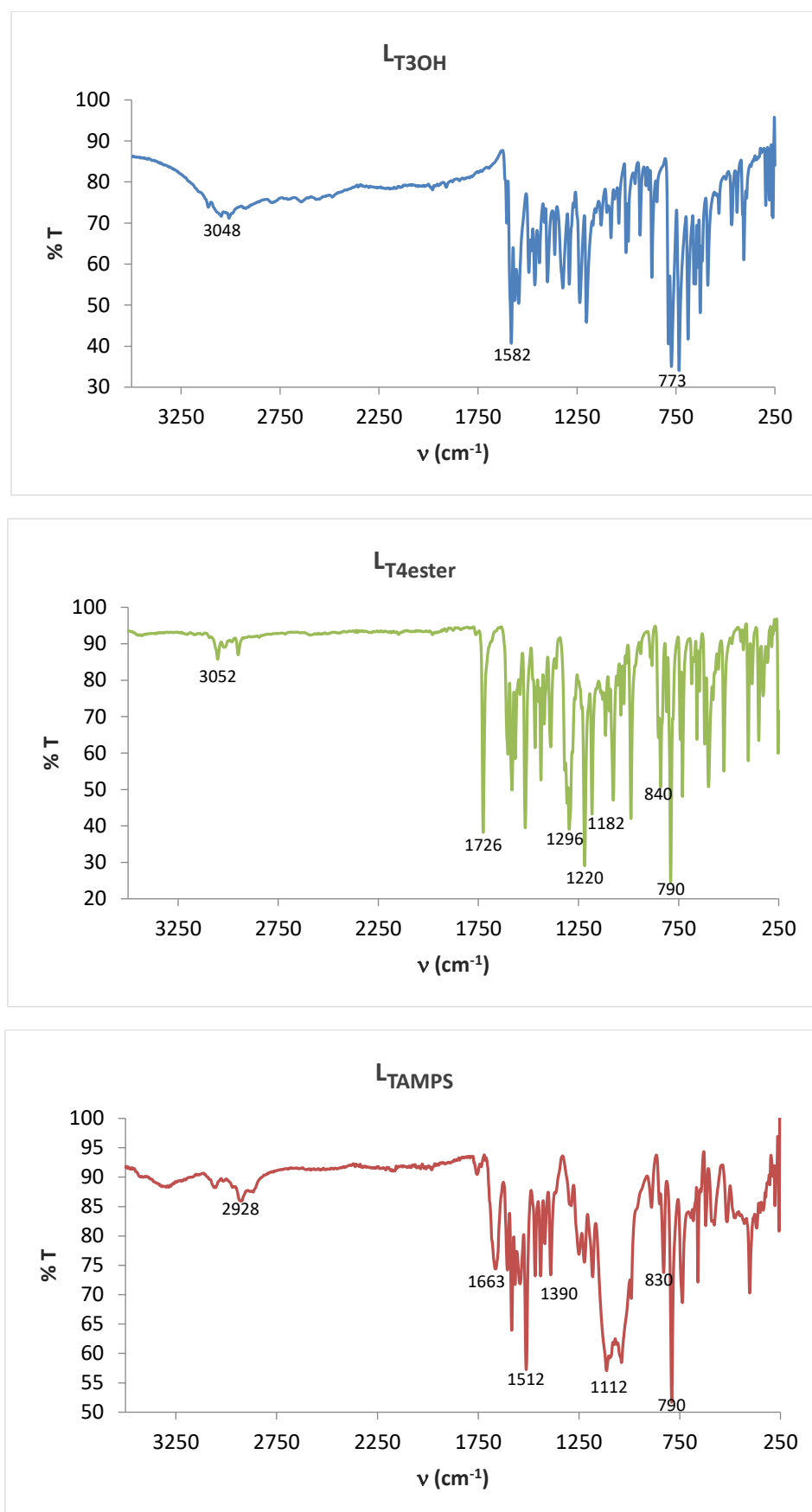
### 2.1.5. Espectroscopia IR.

Mediante esta técnica se han caracterizado todos los compuestos obtenidos, incluidas las matrices empleadas y una vez se anclan los compuestos en éstas.

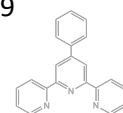
#### *Derivados de 4'-fenilterpiridina.*

Para el caso de los ligandos derivador de terpiridinas ( $LT_{4\text{OH}}$ ,  $LT_{3\text{OH}}$ ,  $LT_{4\text{ester}}$ ,  $LT_{3\text{ester}}$ ,  $LT_{\text{AMPS}}$  y  $LT_{\text{Br}}$ ), cabe destacar que se observan las bandas debidas a los  $Csp^2$  de la terpiridina (1604, 1590, 1582, 1567, 1520, 1468, 1440 y 1339  $\text{cm}^{-1}$ ). También se distinguen las de la sustitución en *meta* (775  $\text{cm}^{-1}$ ) y *para* (834, 790  $\text{cm}^{-1}$ ) al benceno y piridina,  $LT_{3\text{OH}}$  y  $LT_{3\text{ester}}$  en *meta* al benceno y  $LT_{4\text{OH}}$ ,  $LT_{4\text{ester}}$  y  $LT_{\text{AMPS}}$  tendrán las correspondientes a la posición *para* al benceno. Además, en el caso de  $LT_{4\text{OH}}$  y  $LT_{3\text{OH}}$  se observa una banda ancha en torno a 3000  $\text{cm}^{-1}$  debida al O-H. Sin embargo, ésta se puede solapar con la banda O-H del EtOH (disolvente de reacción) si no se ha logrado secar el sólido por completo y por ello puede aparecer en más compuestos que no tienen grupo OH. En el caso de  $LT_{4\text{ester}}$  y  $LT_{3\text{ester}}$  se observan la banda del enlace C=O del éster en torno a 1764  $\text{cm}^{-1}$  y las del enlace C-O a 1211 y 1180  $\text{cm}^{-1}$ . En el caso de  $LT_{\text{AMPS}}$  cabe destacar la banda del C=O de la amida en torno a 1670  $\text{cm}^{-1}$  y la del enlace Si-O en torno a 1091  $\text{cm}^{-1}$ . En la figura 2.4 se presentan los espectros de IR de  $LT_{3\text{OH}}$ ,  $LT_{4\text{ester}}$  y  $LT_{\text{AMPS}}$  como ejemplo.





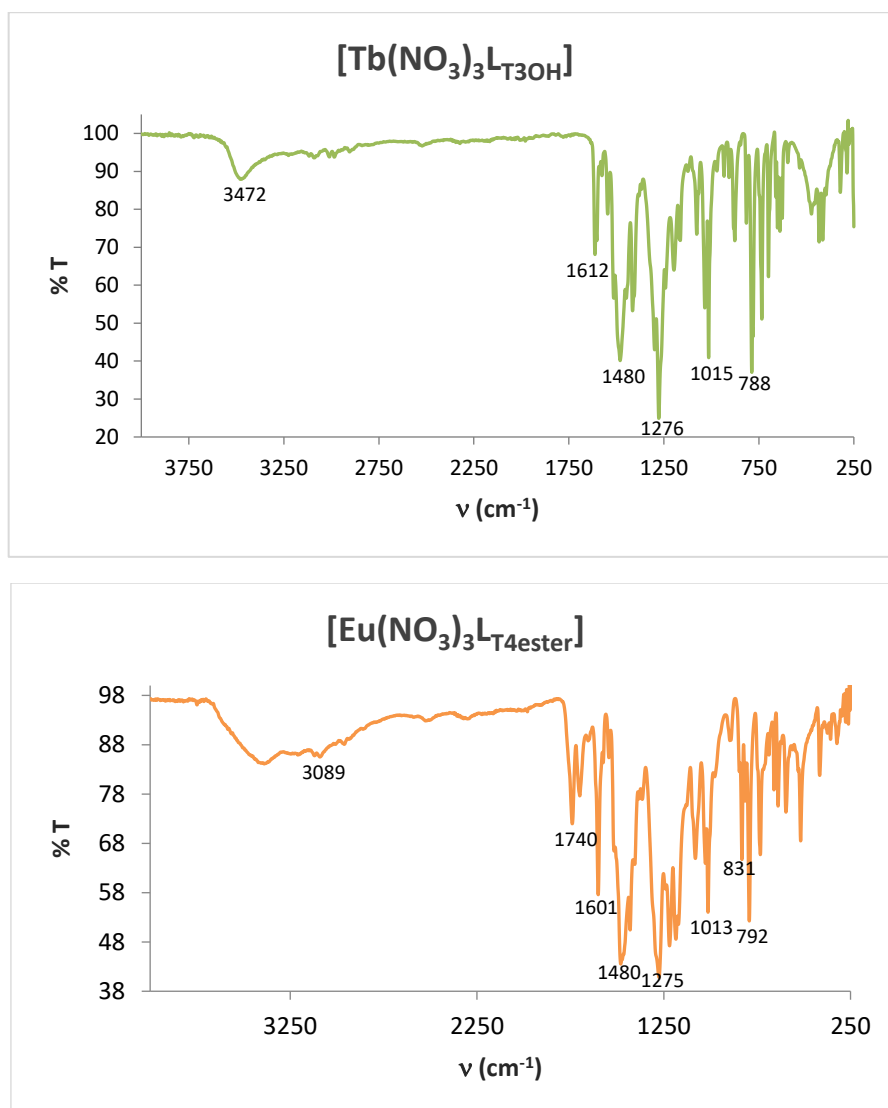
**Figura 2.4.** Espectros de IR de los ligandos  $L_{T3OH}$ ,  $L_{T4ester}$  y  $L_{TAMPS}$  con las bandas principales señaladas.



*Complejos metálicos con derivados de 4'-fenilterpiridina.*

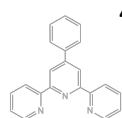
La incorporación de los lantánidos a los ligandos se puede observar en la disminución del número de bandas de los enlaces C=C de la terpiridina. La introducción del metal hace que las vibraciones C=C se vean reducidas, sin embargo, las bandas debidas a la sustitución en posición *meta* y *para* al fenilo se siguen observando (775 y 834, 790  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente). Además, se observa en todos los casos la aparición de una banda en torno a 1013  $\text{cm}^{-1}$  que relacionaremos con la coordinación de un lantánido al ligando.

Cuando se trata de los nitratos de lantánido, las nuevas bandas que se pueden observar son las debidas a  $\nu(\text{NO})$ : 1479,  $\nu_a(\text{NO}_2)$ : 1271 y  $\nu_s(\text{NO}_2)$ : 1030  $\text{cm}^{-1}$ . En la figura 2.5 se muestran dos ejemplos,  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  y  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$ .



**Figura 2.5.** Espectros IR  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  y  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$  con las bandas principales señaladas.

Cabe destacar que las señales debidas a los nitratos aportan información sobre la forma de coordinación de éstos al metal (monodentados o bidentados). Esto se logra comparando los valores que se han obtenido de nuestros compuestos con los de dos derivados descritos en la bibliografía,<sup>119</sup> cuyos valores de vibraciones debidas a los nitratos se presentan en la tabla 2.1. Los compuestos de referencia son  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2]$  como monodentado y  $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{NO}_3]\text{ClO}_4$  como bidentado.

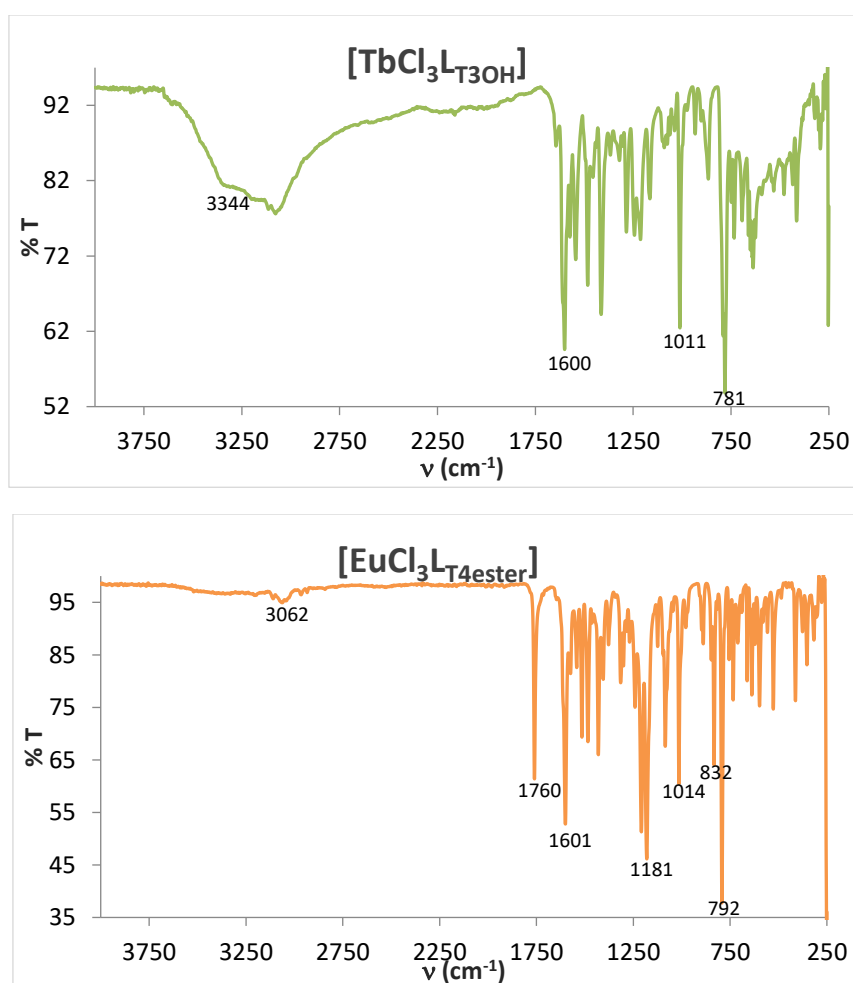
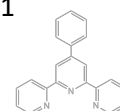


**Tabla 2.1.** Frecuencias de vibración de N-O para  $\text{Ni(en)}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Ni(en)}_2\text{NO}_3]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  y  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$ .

$[\text{Ni(en)}_2(\text{NO}_3)_2]$		$[\text{Ni(en)}_2\text{NO}_3]\text{ClO}_4$		$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$	$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$
$\nu_a(\text{NO}_2)$	$1420 \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{NO})$	$1476 \text{ cm}^{-1}$	$1480 \text{ cm}^{-1}$	$1480 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_s(\text{NO}_2)$	$1305 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_a(\text{NO}_2)$	$1290 \text{ cm}^{-1}$	$1276 \text{ cm}^{-1}$	$1275 \text{ cm}^{-1}$
$\nu(\text{NO})$	$1008 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{NO}_2)$	$1025 \text{ cm}^{-1}$	$1033 \text{ cm}^{-1}$	$1029 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_a-\nu_s$	$115 \text{ cm}^{-1}$	$\nu-\nu_a$	$186 \text{ cm}^{-1}$	204	205

Tanto para el compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  como  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$  la diferencia de frecuencias de vibraciones se asemeja más a la del compuesto  $[\text{Ni(en)}_2\text{NO}_3]\text{ClO}_4$  y por lo tanto, podemos proponer que en estos compuestos los nitratos se unen de forma bidentada. Estos resultados son extensibles a todos los compuestos con nitratos de lantánidos.

Sin embargo, cuando se trata de los complejos de lantánidos con ligandos cloro, los cambios en el espectro IR no son tan evidentes. Nos fijaremos principalmente en la disminución de las bandas debidas a los enlaces C=C de la terpiridina y la formación de la banda en torno a  $1013 \text{ cm}^{-1}$ . En la figura 2.6 se presentan como ejemplo los espectros de  $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  y  $[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$ .

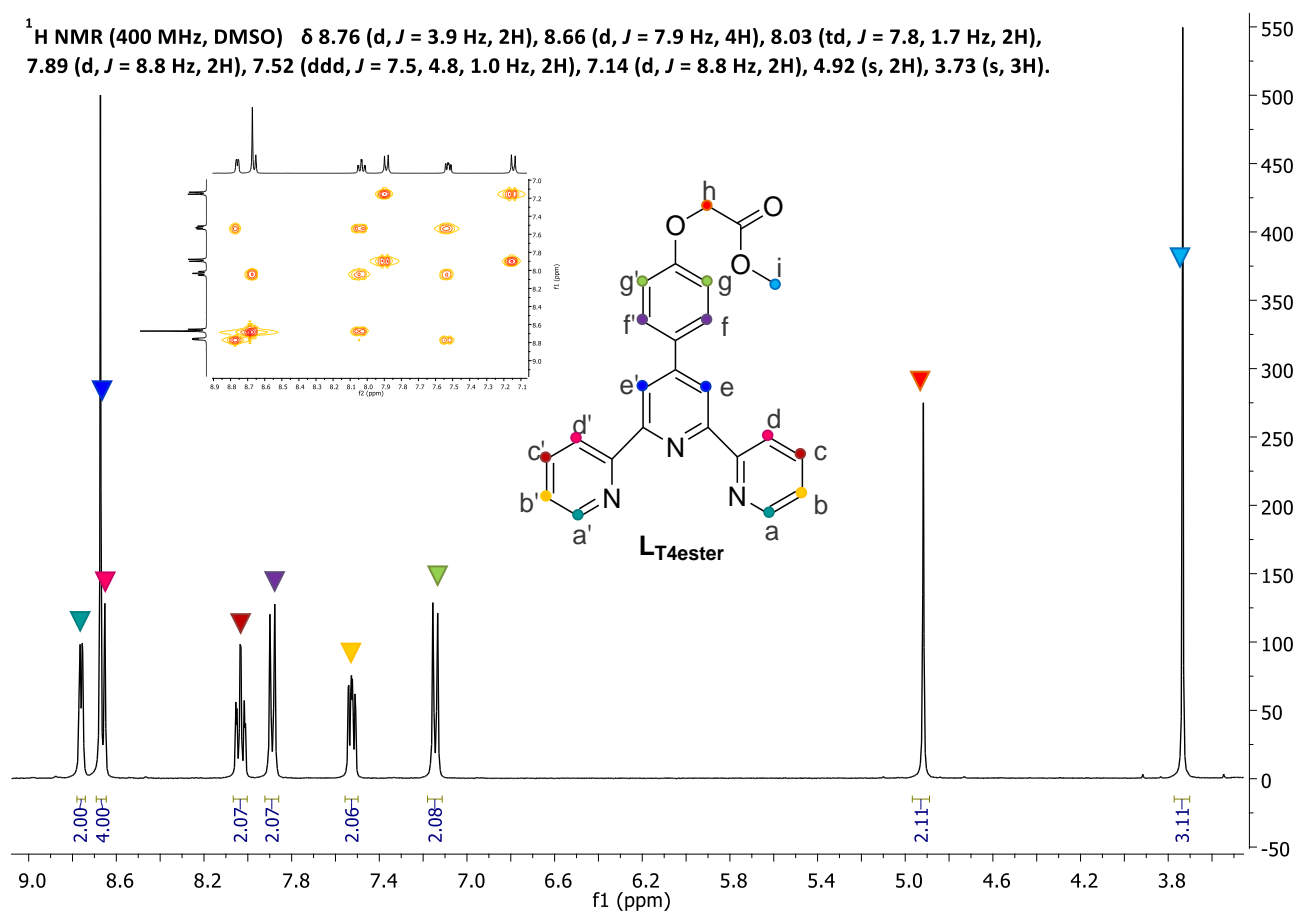
**Figura 2.6.** Espectros IR  $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  y  $[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$  con las bandas principales señaladas.

Como se ha podido comprobar, las señales que se observan son debidas principalmente a los ligandos empleados, no se observan diferencias entre el espectro IR de un compuesto de Eu y su análogo de Tb.

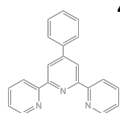
### 2.1.6. Espectroscopia de RMN.

#### Derivados de 4'-fenilterpiridina.

Todos los ligandos orgánicos se han caracterizado por espectroscopia de RMN de manera satisfactoria, encontrando mayores dificultades con el ligando  $L_{TAMPs}$  debido a su baja solubilidad y la obtención de señales con poca resolución. A modo de ejemplo se van a analizar los espectros obtenidos para  $L_{T4ester}$  (figura 2.7) y  $L_{T3ester}$  (figura 2.8) cuyos resultados serán extensibles al resto de ligandos derivados de 4'-fenilterpiridinas. Se han obtenido los espectros de RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C$ , cuyas señales se han logrado asignar gracias a estudios bidimensionales tales como COSY  $^1H$ - $^1H$ , HSQC  $^1H$ - $^{13}C$  y HMBC  $^1H$ - $^{13}C$ .

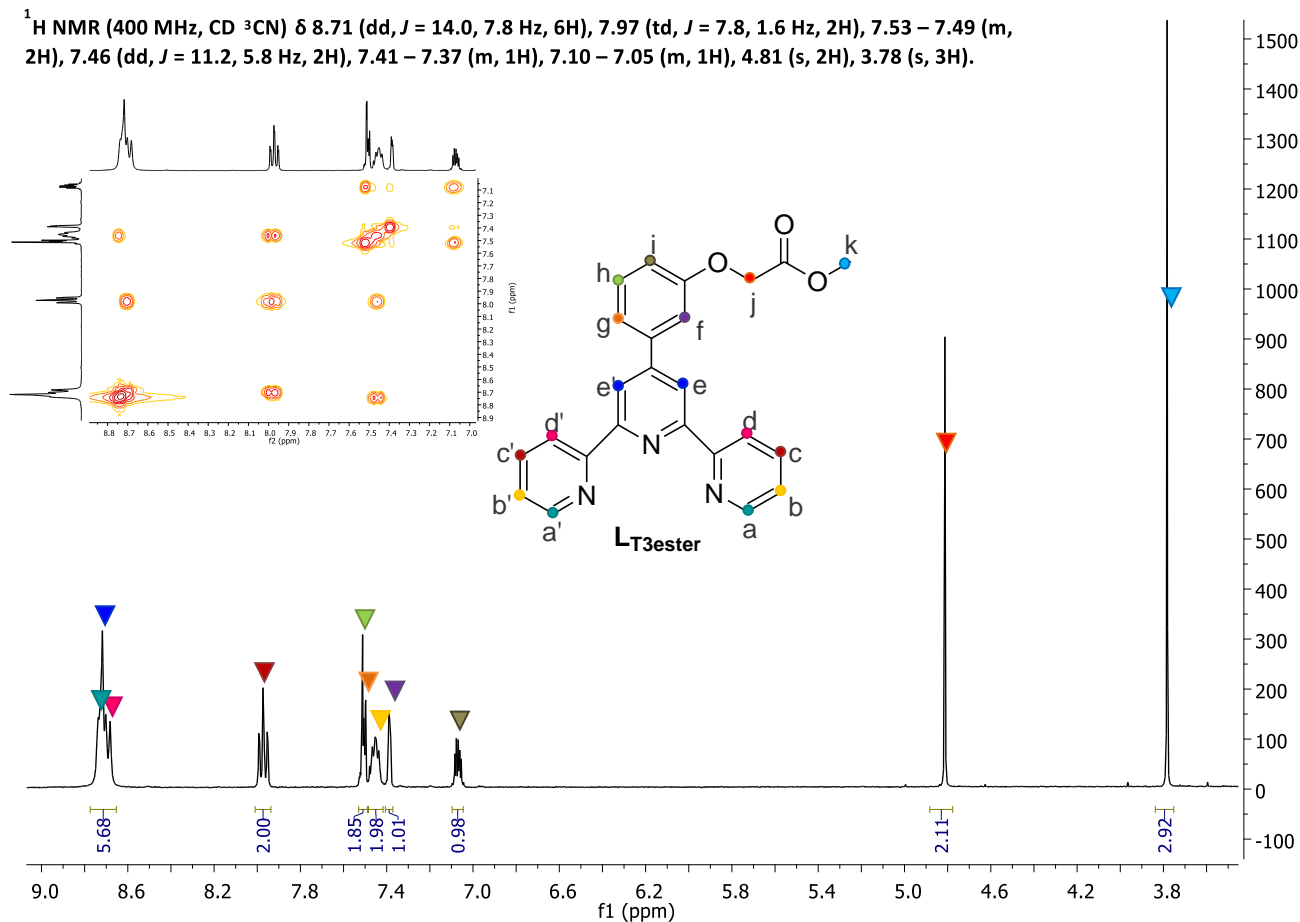


**Figura 2.7.** Espectros de RMN-  $^1H$  de  $L_{T4ester}$  con la asignación de señales. Insertado en el espectro aparece un fragmento del espectro de COSY centrado en las señales aromáticas.





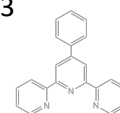
Debido a la simetría de la molécula su interpretación es sencilla y con ayuda del COSY es posible asignar todos los protones del espectro. **RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO):**  $\delta$  8.76 (d,  $J = 3.9$  Hz, 2H, Ha, a'), 8.67 (s, 2H, He, e'), 8.66 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, Hd, d'), 8.03 (td,  $J = 7.8, 1.7$  Hz, 2H, Hc, c'), 7.89 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Hf, f'), 7.52 (ddd,  $J = 7.5, 4.8, 1.0$  Hz, 2H, Hb, b'), 7.14 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Hg, g'), 4.92 (s, 2H, Hh), 3.73 (s, 3H, Hi) ppm.



**Figura 2.8.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de  $\text{LT}_{3\text{ester}}$  con la asignación de señales. Insertado en el espectro aparece un fragmento del espectro de COSY centrado en las señales aromáticas.

En este caso la molécula pierde la simetría y como se puede observar la interpretación del espectro se complica. Con ayuda del COSY se ha logrado asignar las señales, aunque en este caso la cercanía entre Hh y Hg hace imposible diferenciarlos con exactitud. Por lo que se ha supuesto que Hh se encuentra más desapantallado que Hg debido a que el efecto dador del -O- afecta a las posiciones *orto* y *para*. **RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  8.78 – 8.64 (m, 6H, Ha, a', d, d', e, e'), 7.97 (td,  $J = 7.8, 1.6$  Hz, 2H, Hc, c'), 7.53 – 7.49 (m, 2H, Hh, g), 7.46 (dd,  $J = 11.2, 5.8$  Hz, 2H, Hb, b'), 7.41 – 7.37 (m, 1H, Hf), 7.10 – 7.05 (m, 1H, Hi), 4.81 (s, 2H, Hj), 3.78 (s, 3H, Hk) ppm.

La asignación del resto de ligandos se puede encontrar en la parte experimental.

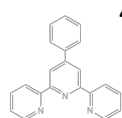


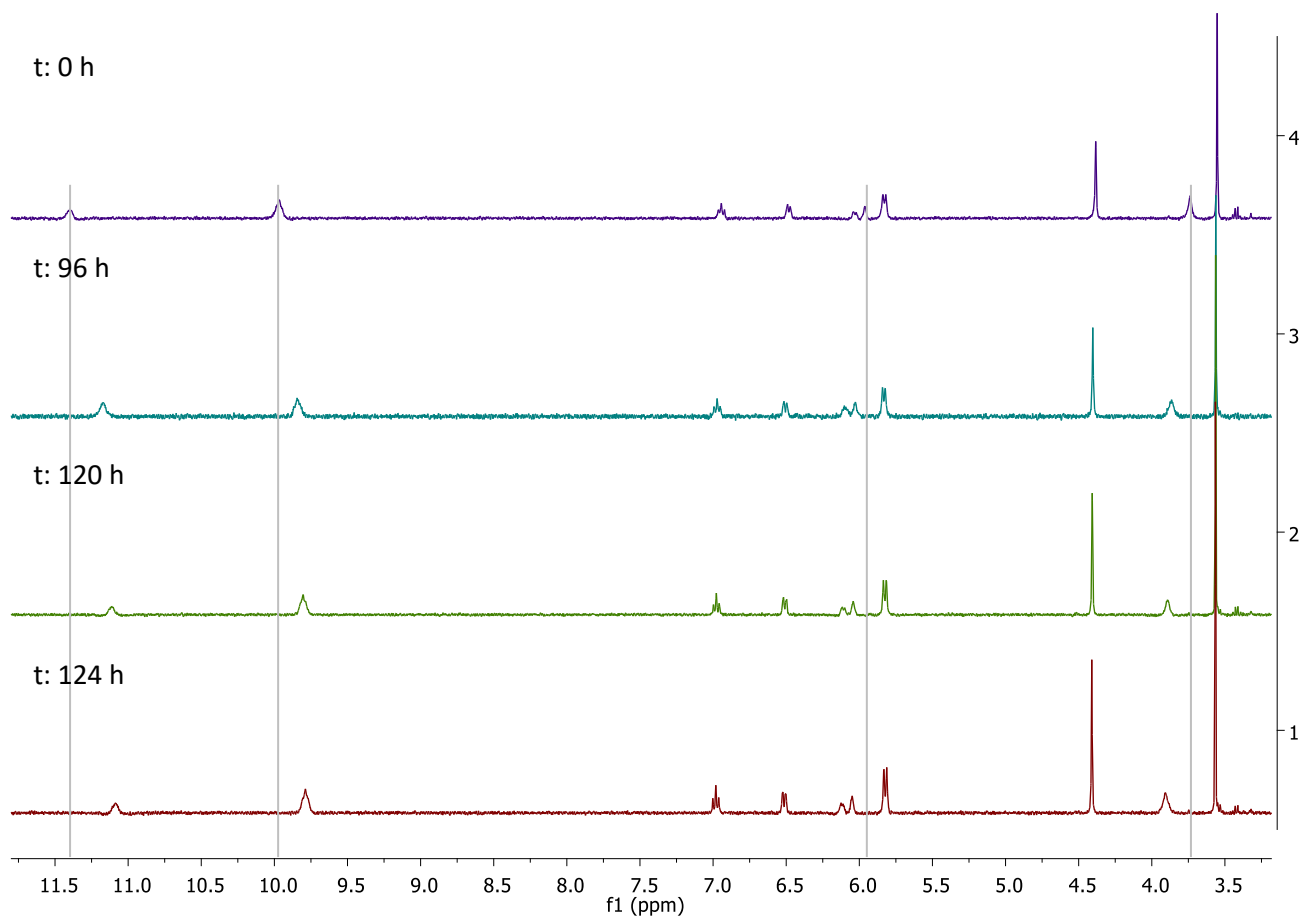
*Complejos metálicos con derivados de 4'-feniliterpiridina.*

Se han encontrado numerosas dificultades para obtener un espectro de RMN de los complejos metálicos, principalmente debido a la baja solubilidad de estos. Sin embargo, los espectros obtenidos de complejos solubles, dando disoluciones luminiscentes que confirman la presencia de complejo, en su mayoría no presentan señales aparentes de los ligandos orgánicos. Esto se ve especialmente reflejado en los espectros de los compuestos de Tb donde en el mejor de los casos se obtiene un espectro en el que se intuyen las señales, aunque han perdido por completo su multiplicidad. En el caso de los compuestos de Eu se ha logrado obtener algún espectro que nos indica claramente la obtención del complejo deseado. También cabe destacar que se han observado diferencias de comportamiento en disolución en función del disolvente deuterado empleado. Los complejos con ligandos cloro que se han logrado analizar tan sólo presentan señales propias del ligando en metanol deuterado, mientras que los complejos con ligandos nitrato lo harán en acetonitrilo deuterado. Este comportamiento es independiente del ligando orgánico empleado y no es debido a su solubilidad puesto que, en la mayoría de los casos, los complejos solubles en acetonitrilo deuterado también lo son en metanol deuterado, obteniéndose disoluciones luminiscentes con ambos disolventes. Esto hace pensar que los complejos con ligandos cloro pueden ser inestables en acetonitrilo mientras que los de ligandos nitrato lo serán en metanol. No es posible emplear DMSO deuterado como disolvente una vez coordinado el lantánido ya que, como se ha observado con anterioridad en el grupo, éste es capaz de descoordinar el metal del ligando.

Cabe destacar que los iones lantánidos son paramagnéticos, siendo el  $Tb^{3+}$  más paramagnético que el  $Eu^{3+}$ . Esta propiedad ha sido explotada desde hace años para la resolución de estructuras orgánicas complejas, diferenciación de isómeros entre otras aplicaciones.<sup>10</sup> Por lo tanto, el desplazamiento de las señales no sólo va a ser debido a la coordinación a un metal pesado sino también por la influencia de dicho paramagnetismo sobre cada una de las señales. Este efecto será mayor en los núcleos más próximos al lantánido.

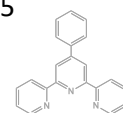
Se han observado también desplazamientos en las señales al variar la concentración de los complejos en disolución y en función del tiempo. Sin embargo, el aspecto general del espectro no varía, no aparecen señales nuevas; al igual que las proporciones entre señales se mantienen inalteradas. La variación del espectro en función de la concentración se ha descrito con anterioridad en la literatura. Mientras que el desplazamiento de las señales a lo largo del tiempo puede ser debido a una interacción del disolvente con la esfera de coordinación, un intercambio lento entre los grupos nitrato del complejo por moléculas de disolvente (figura 2.9). Sin embargo, no podemos afirmarlo ya que no tenemos constancia de que es lo que sucede realmente en el complejo.



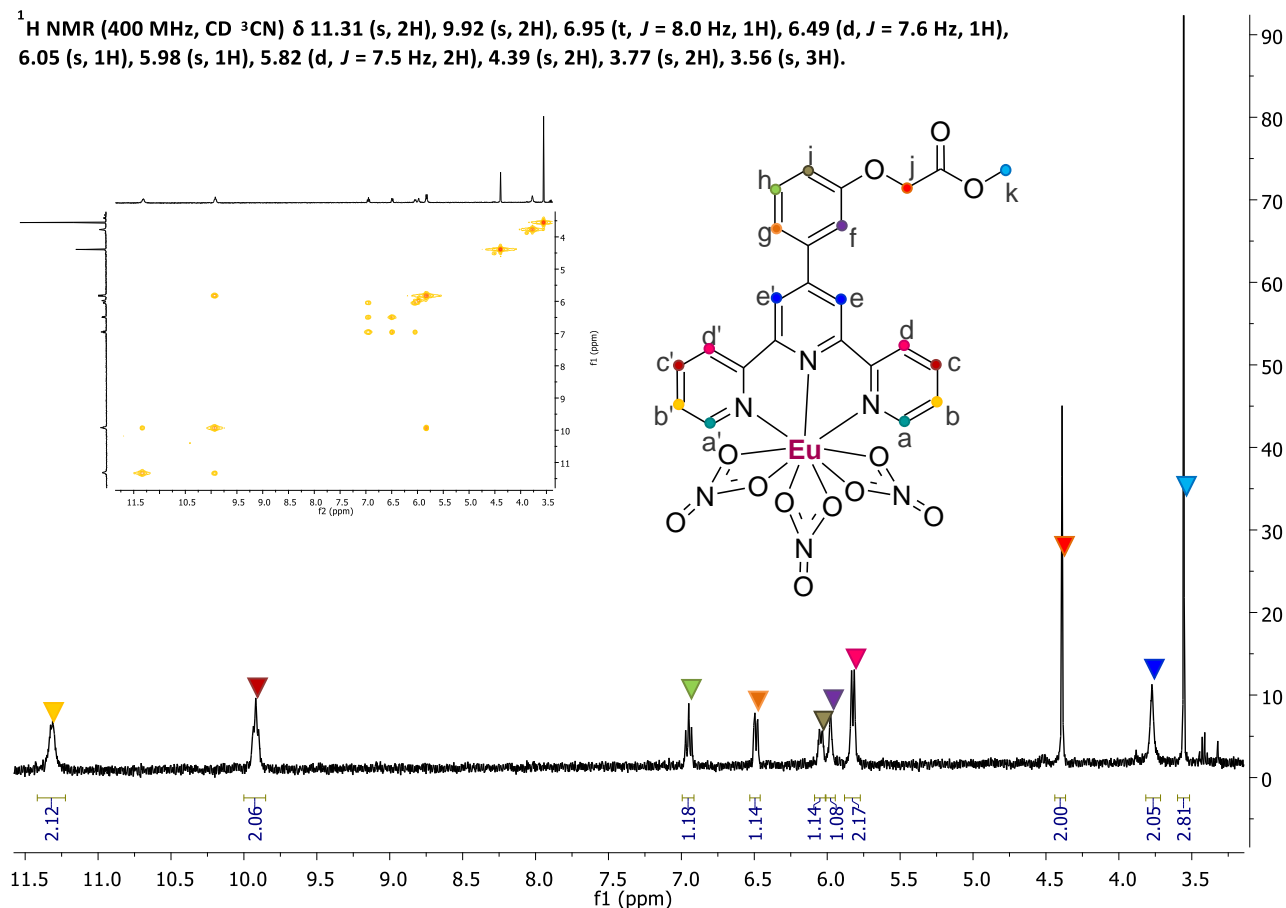


**Figura 2.9.** Evolución con el tiempo del espectros de RMN- $^1\text{H}$  de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3ester}}]$  en acetonitrilo deuterado.

En la figura 2.10 se presenta como ejemplo el espectro de RMN- $^1\text{H}$  obtenido para el complejo  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3ester}}]$ , cuya caracterización completa se realizó el mismo día para evitar modificaciones del espectro a lo largo del tiempo.



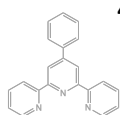
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  11.31 (s, 2H), 9.92 (s, 2H), 6.95 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.49 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 6.05 (s, 1H), 5.98 (s, 1H), 5.82 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 4.39 (s, 2H), 3.77 (s, 2H), 3.56 (s, 3H).

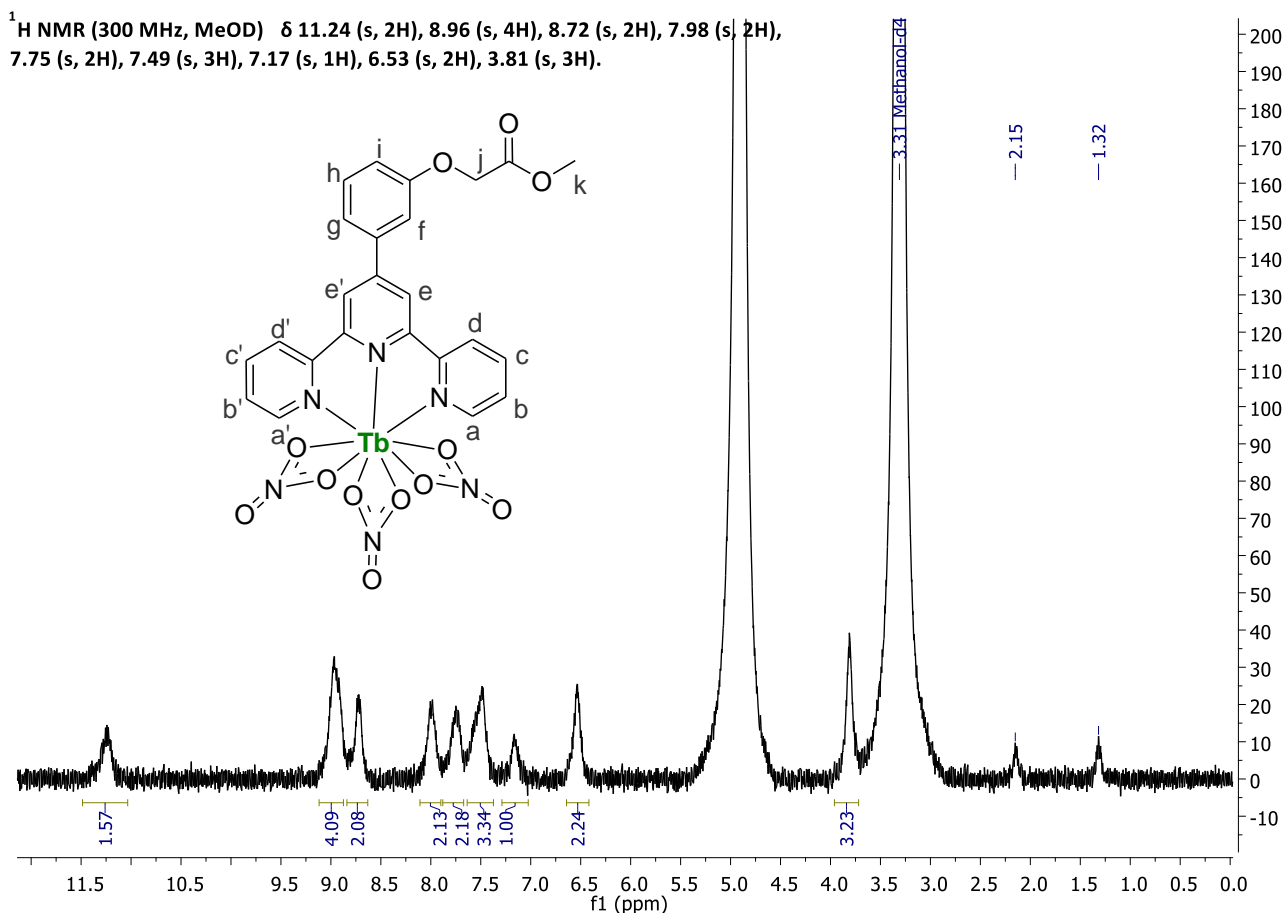


**Figura 2.10.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{3\text{ester}}]$  con la asignación de señales. Insertado en el espectro aparece un fragmento del espectro de COSY centrado en las señales aromáticas.

Como se puede observar, las señales de  $\text{LT}_{3\text{ester}}$  aparecen más separadas entre sí, algunas se desplazan a campos más bajos mientras que otras se van a campos altos. Los núcleos que se ven especialmente afectados son, como ya se ha comentado con anterioridad, aquellos que se encuentran más próximos al lantánido, y este efecto disminuye al aumentar la distancia. Una ventaja que presenta el efecto paramagnético del europio es que, en comparación con el ligando libre, en el complejo es mucho más sencillo distinguir las distintas señales debidas al fenilo. Antes aparecían juntas en el rango de 7.53-7.05 y ahora entre 6.95-5.98. Por el contrario, también da lugar a que una de las señales de la terpiridina no aparezca en este rango del espectro de RMN. Para realizar la asignación completa se va a suponer que los protones Ha, a' son los que desaparecen del espectro debido a su proximidad al núcleo de Eu. **RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  11.31 (s, 2H, Hb, b'), 9.92 (s, 2H, Hc, c'), 6.95 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H, Hh), 6.49 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, Hg), 6.05 (s, 1H, Hi), 5.98 (s, 1H, Hf), 5.82 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, Hd, d'), 4.39 (s, 2H, Hj), 3.77 (s, 2H, He, e'), 3.56 (s, 3H, Hk) ppm.

En la figura 2.11 se observa uno de los pocos espectros de complejo de Tb obtenidos. Sin embargo, las señales no presentan multiplicidad y su integración no facilita la comprensión de dicho espectro, a pesar de que su disposición puede hacer pensar que corresponden a señales de  $\text{LT}_{3\text{ester}}$ . Destacar que generalmente, los espectros de complejos solubles de Tb no suelen presentar ninguna señal, a pesar de obtener una disolución que emite de color verde lo que nos indica la presencia de complejo.



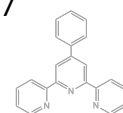


**Figura 2.11.** Espectros de RMN-  $^1\text{H}$  de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{3\text{ester}}]$ .

### 2.1.7. Espectrometría de Masas.

Todos los ligandos derivados de fenilterpiridinas presentan las señales de  $[\text{M}+\text{H}]^+$  y/o  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  excepto  $\text{LT}_{\text{AMPS}}$  cuya fragmentación del sustituyente es mayor. Los que presentan mayor solubilidad,  $\text{LT}_{3\text{OH}}$ ,  $\text{LT}_{4\text{ester}}$  y  $\text{LT}_{3\text{ester}}$ , se han medido con la técnica de electrospray (ESI), siendo un ESI de alta resolución en el caso de  $\text{LT}_{3\text{ester}}$ . El resto se han realizado mediante desorción/ionización positiva con láser asistida por matriz (MALDI $^+$ ).

Una vez coordinadas las sales de lantánidos se observa en todos los casos principalmente la pérdida de uno de los ligandos aniónicos, al realizar la medida de MALDI $^+$ . En los complejos con ligandos cloro se observa una mayor dificultad para encontrar esta fragmentación llegando incluso en algunos casos a no presentar ninguna fragmentación aparente que se pueda asignar al complejo metálico. Los derivados de  $\text{LT}_{\text{AMPS}}$  presentan, al igual que el ligando, una mayor fragmentación por el sustituyente además de la pérdida de ligandos aniónicos. Los resultados se pueden encontrar en la parte experimental.



**2.1.8. Espectroscopia de absorción UV-VIS.**

Para facilitar la discusión y comparación de los espectros de absorción de estos ligandos y complejos de lantánidos, se presentarán estos resultados más adelante junto con los obtenidos para las matrices dopadas.

**2.1.9. Estudios de Solubilidad.**

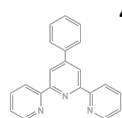
La solubilidad es una de las propiedades que puede delimitar la aplicabilidad de los compuestos, ya que en muchos casos que sean soluble es imperativo. En este caso la mayoría de los compuestos obtenidos presentan una baja solubilidad, aunque hay excepciones.

Se han realizado estos estudios preliminares de solubilidad en metanol y acetona, en función de si son los complejos con ligandos cloro o nitrato respectivamente, en base a los resultados obtenidos en los estudios de RMN. Los complejos con ligandos cloro analizados por RMN, a pesar de ser solubles tanto en metanol deuterado como acetonitrilo deuterado, sólo presentan señales del complejo en los estudios realizados en metanol deuterado. Los complejos con ligandos nitrato presentan el comportamiento inverso. Además, debemos recordar que los derivados de  $LT_{4\text{ester}}$  y  $LT_{3\text{ester}}$  presentan problemas de estabilidad en etanol mientras que se suponen estables en metanol. Por lo tanto, se ha decidido realizar los estudios en metanol y acetona, que se ha empleado como disolvente en algunas de las reacciones de síntesis de los complejos. En la tabla 2.2 se presentan valores aproximados para aquellos complejos cuya solubilidad se ha medido en metanol y los medidos en acetona.

**Tabla 2.2.** Solubilidad en metanol de los derivados de  $LT_{3OH}$ ,  $LT_{4\text{ester}}$  y  $LT_{3\text{ester}}$  con ligandos cloro y la solubilidad en acetona de estos derivados, pero con ligandos nitrato.

Solubilidad en metanol		Solubilidad en acetona	
Compuesto	(g/L)	Compuesto	(g/L)
[EuCl <sub>3</sub> LT <sub>3OH</sub> ]	4.05	[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>3OH</sub> ]	1.50
[TbCl <sub>3</sub> LT <sub>3OH</sub> ]	3.51	[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>3OH</sub> ]	2.71
[EuCl <sub>3</sub> LT <sub>4ester</sub> ]	8.25	[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>4ester</sub> ]	4.50
[TbCl <sub>3</sub> LT <sub>4ester</sub> ]	6.01	[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>4ester</sub> ]	4.21
[EuCl <sub>3</sub> LT <sub>3ester</sub> ]	10.36	[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>3ester</sub> ]	5.06
[TbCl <sub>3</sub> LT <sub>3ester</sub> ]	3.94	[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>3ester</sub> ]	2.22

Cabe destacar que en general los complejos con grupos nitrato son menos solubles que los complejos con grupos cloro, y los derivados de terbio generalmente lo serán menos que sus análogos de europio.

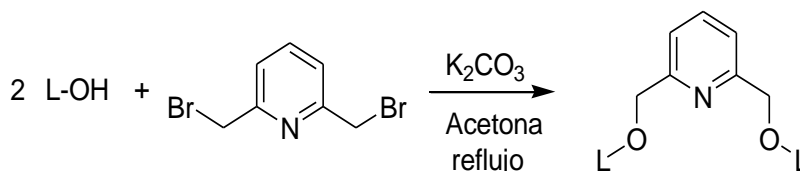


## 2.2. Derivados de los ligandos con puente de piridina.

Uno de los objetivos es el de observar propiedades de up o down conversion. Para ello se plantea obtener un ligando bidentado al que poder coordinar dos lantánidos distintos. En el trabajo de Xu *et al.* aparece descrita la síntesis de dos hidroxiquinoleínas unidas a través de un ligando puente de 2,6-dimetilpiridina dando un quelato con gran sensibilidad a iones de cadmio(II).<sup>61</sup> Andrews *et al.* describen la obtención de otro ligando con puente piridina, en este caso para la obtención de complejos de europio(III) y gadolinio(III).<sup>17</sup> La sensibilización de las propiedades luminiscentes de los lantánidos mediante transferencia de energía d-f, es decir, empleado otro metal de transición ha sido ampliamente estudiada, especialmente para los lantánidos emisores en el rango IR.<sup>120</sup> Ésta se suele lograr coordinando los dos centros metálicos (ion lantánido e ion de metal de transición) a una misma molécula. En nuestro caso nos interesa la posibilidad de observar procesos up o down conversion, para lo cual, los lantánidos deberán encontrarse próximos entre sí. Partiendo de esta idea, y siendo capaces de replicar la síntesis descrita en la bibliografía, se decide probar unir por un ligando puente de piridina dos  $L_{T4OH}$ . La obtención de este último ligando nos permite tener dos centros de coordinación en la misma molécula, lo que nos asegura la proximidad entre los dos centros lantánidos distintos. De esta forma, se debería de ver favorecida la posible transferencia de energía entre uno y otro ion lantánido. Sin embargo, a pesar de lograr sintetizar dicho ligando y anclar dos sales de lantánidos distintos a éste, no se llegan a observar procesos de up o down conversion ya que en los resultados obtenidos de los estudios de luminiscencia no se observan procesos de transferencia de energía entre los dos iones lantánidos.

### 2.2.1. Síntesis de $L_{PQ}$ y $L_{PT4OH}$ .

En la figura 2.12 se presenta resumido el esquema de síntesis de ambos ligandos.

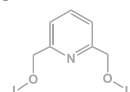


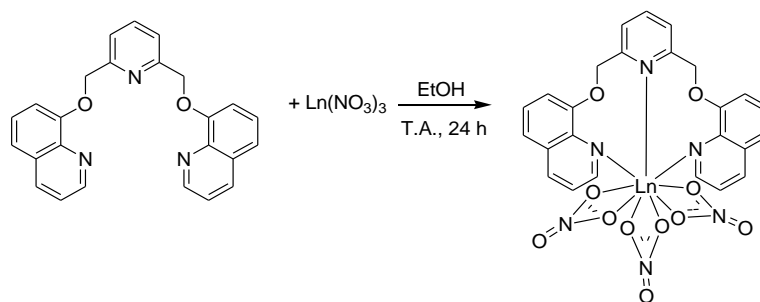
**Figura 2.12.** Esquema de síntesis de  $L_{PQ}$  y  $L_{PT4OH}$ , siendo L-OH: 8-hidroxiquinoleína o  $L_{T4OH}$ .

Siguiendo el procedimiento descrito por Xu *et al.* y Andrews *et al.*, esta reacción se lleva a cabo mezclando en proporciones equivalentes el ligando con grupo -OH,  $L_{T4OH}$  o 8-hidroxiquinoleína en nuestro caso, con carbonato potásico dejando la reacción en agitación durante 24 h a reflujo de acetona.<sup>17, 61</sup> Una vez transcurrido este tiempo, se eliminan por filtrado los restos de carbonato potásico y las aguas madres se concentran hasta mínimo volumen, forzando con la adición de éter dietílico la aparición del precipitado de nuestro ligando. En el caso de  $L_{PT4OH}$  éste precipita en el crudo de reacción, por lo que se lava con abundante agua para eliminar los restos de carbonato potásico presentes.

### 2.2.2. Síntesis de los complejos metálicos derivados de $L_{PQ}$ y $L_{PT4OH}$ .

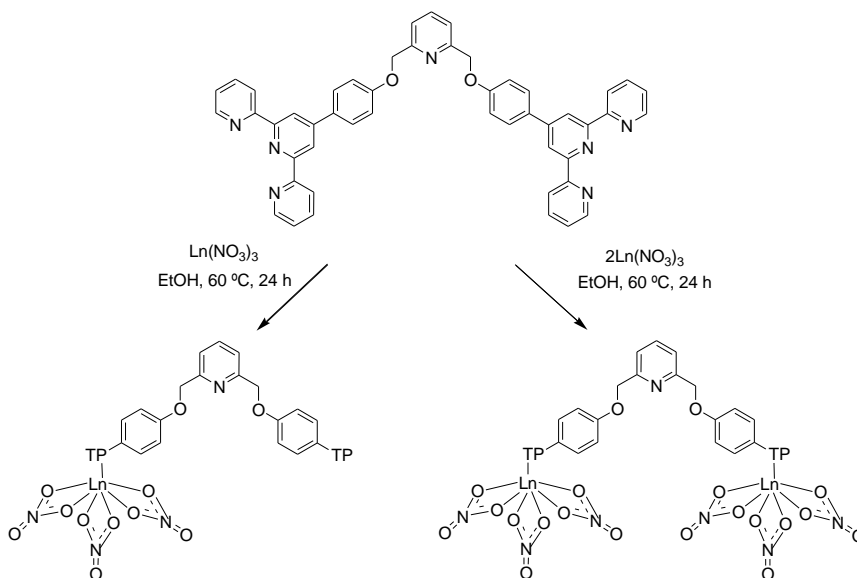
Para la obtención de los complejos de lantánidos derivados de  $L_{PQ}$  se mezcla en etanol el ligando con la sal de lantánido en proporciones estequiométricas (figura 2.13). Tras 24 h de reacción se aísla el producto deseado, que precipita en el medio de reacción.





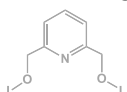
**Figura 2.13.** Esquema de reacción para la síntesis de derivados del ligando  $L_{PQ}$ .  $Ln(NO_3)_3$ :  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ .

Los derivados de  $L_{PT4OH}$  se obtienen de forma similar, con la salvedad de que la reacción se lleva a cabo a 60 °C y las proporciones no siempre son estequiométricas (figura 2.14). En el caso de  $[Eu(NO_3)_3 L_{PT4OH}]$  y  $[Tb(NO_3)_3 L_{PT4OH}]$  la proporción entre el ligando y la sal de lantánido será 1:1 mientras que para  $[Eu_2(NO_3)_6 L_{PT4OH}]$ ,  $[Tb_2(NO_3)_6 L_{PT4OH}]$  y  $[Gd_2(NO_3)_6 L_{PT4OH}]$  será 1:2, según se quiera introducir 1 o 2 grupos  $Ln(NO_3)_3$  en el complejo final.



**Figura 2.14.** Esquema de reacción para la síntesis de derivados del ligando  $L_{PT4OH}$ .  $Ln(NO_3)_3$ . Siendo  $Ln(NO_3)_3$ :  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y TP: abreviatura de terpiridina por claridad.

Para la obtención del complejo mixto, primero se sintetiza  $[Eu(NO_3)_3 L_{PT4OH}]$  y una vez obtenido, y en las mismas condiciones de reacción, se añade el nitrato de terbio para obtener  $[Eu/Tb(NO_3)_6 L_{PT4OH}]$ . Lo más complicado es determinar si éste complejo se ha obtenido de forma pura o existen mezclas de complejos con dos núcleos de Eu o dos de Tb. Por lo cual se han sintetizado los complejos con un solo tipo de lantánido en proporciones 1:1 y 1:2. Ninguna de las técnicas de caracterización empleadas nos ha proporcionado suficiente información como para afirmar que el complejo mixto no presenta mezclas.

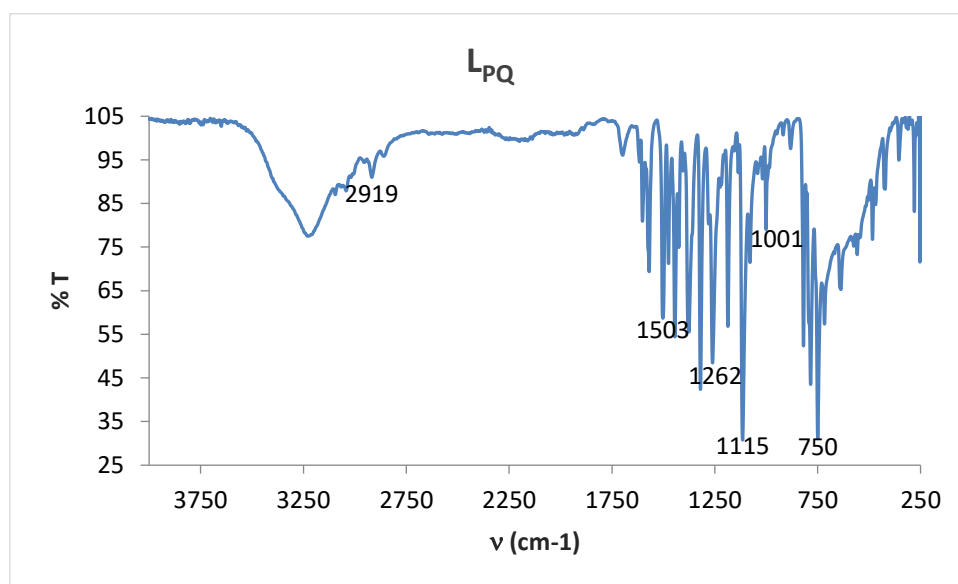




### 2.2.3. Espectroscopia IR.

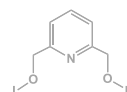
#### *L<sub>PQ</sub> y sus derivados.*

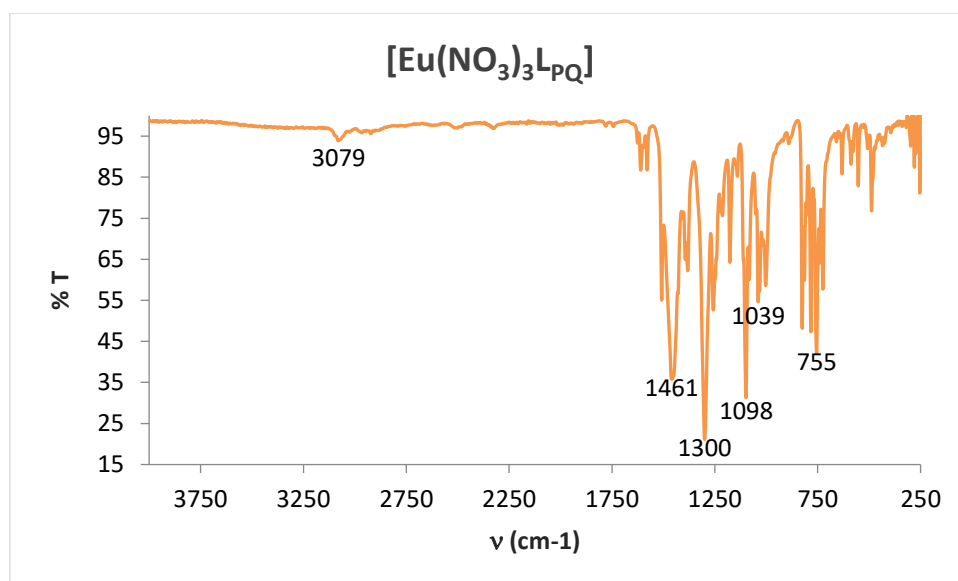
Como se observa en la figura 2.15, el espectro IR de L<sub>PQ</sub> presenta las señales debidas a las señales que corresponden a la sustitución 1,6 de la piridina, principalmente la de 750 cm<sup>-1</sup>, así como las señales debidas a las vibraciones C=C de los anillos aromático en torno a 1503 cm<sup>-1</sup>, la vibración del enlace C-O-C asignada a la banda de 1262 cm<sup>-1</sup> y las vibraciones C-H de los grupos -CH<sub>2</sub>- se pueden observar levemente a 2919 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 2.15.** Espectro IR del ligando L<sub>PQ</sub>.

Al anclar el nitrato de lantánido al ligando se observa la pérdida de señales debido al aumento de la rigidez del sistema y por la aparición de las bandas anchas debidas a las vibraciones de los nitratos en torno a 1460 y 1300 cm<sup>-1</sup>. Además, aparece una banda a 1039 cm<sup>-1</sup> que será la que asignemos en estos complejos como la coordinación del lantánido al ligando. Como el ion lantánido empleado no influye en el espectro IR, en la figura 2.16 se presenta el espectro obtenido para el complejo [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>PQ</sub>].

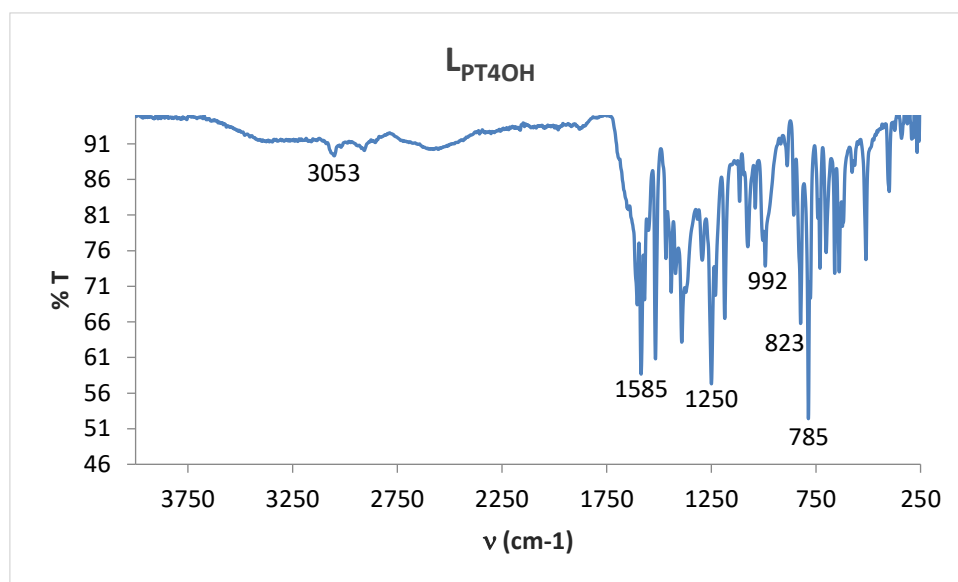




**Figura 2.16.** Espectro IR del complejo [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>PQ</sub>].

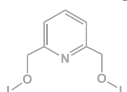
*L<sub>PT4OH</sub> y sus derivados.*

Como se observa en la figura 2.17, el espectro IR de L<sub>PT4OH</sub> es muy similar al de L<sub>T4OH</sub>. Se distinguen claramente las señales que corresponden a la sustitución *para* del fenilo, 785, 823 y 855 cm<sup>-1</sup>, así como las señales debidas a las vibraciones C=C de los anillos aromático desde 1585 cm<sup>-1</sup>, la vibración del enlace C-O-C asignada a la banda de 1250 cm<sup>-1</sup> y las vibraciones C-H de los grupos -CH<sub>2</sub>- se pueden observar levemente a 3053 y 2924 cm<sup>-1</sup>.

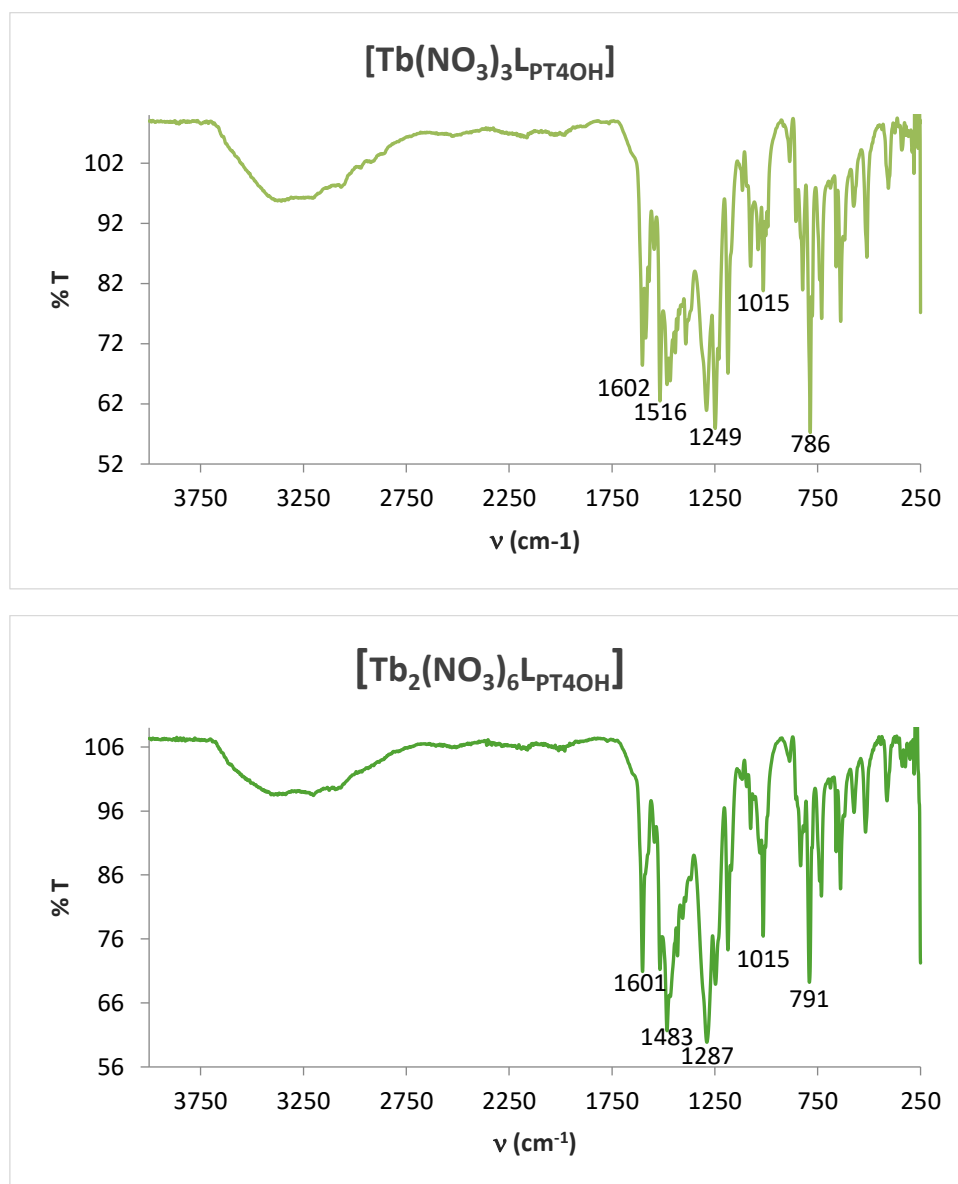


**Figura 2.17.** Espectro IR del ligando L<sub>PT4OH</sub>.

Al igual que en los ejemplos presentado anteriormente, al coordinar el nitrato de lantánido aparecen las bandas anchas debidas a los nitratos, 1483 y 1290 cm<sup>-1</sup>, además de la banda debida a la coordinación del metal a 1015 cm<sup>-1</sup>. Estas señales aumentan en intensidad, en proporción al resto de



bandas de vibración, al aumentar la cantidad de nitrato de lantánido presente. En comportamiento se puede observar en la figura 2.18, al comparar las señales del complejo  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PT4OH}}]$  y  $[\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ .

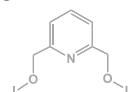


**Figura 2.18.** Espectros IR de los complejos  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PT4OH}}]$  y  $[\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ .

Al no poder distinguir mediante espectroscopía IR la presencia de lantánidos distintos, no se puede determinar por este método si el complejo mixto se encuentra en las proporciones deseadas.

#### 2.2.4. Espectroscopia de RMN.

No se ha logrado obtener un espectro de RMN de los complejos de lantánidos obtenidos con estos ligandos. Probablemente por ser poco solubles en los disolventes deuterados empleados ( $\text{MeOD}$  y  $\text{CD}_3\text{CN}$ ). La asignación de los ligandos se puede encontrar en la parte experimental.



### 2.2.5. Espectrometría de Masas.

Las medidas de espectrometría de masas de estos ligandos y sus correspondientes complejos metálicos han sido realizadas por MALDI<sup>+</sup>. Los ligandos (LPQ y LPT4OH) presentan en ambos casos la señal debida a  $[M+H]^+$ .

Una vez coordinados los nitratos de lantánido, el comportamiento es algo dispar. Todos los derivados de LPQ presentan la señal de  $[M-NO_3]^+$ . Mientras que los derivados de LPT4OH no presentan un comportamiento tan regular. El compuesto  $[Eu(NO_3)_3L_{PT4OH}]$  presenta las señales  $[M-NO_3+H]^+$  y  $[M-2NO_3+H]^+$  que nos indican la obtención del complejo. No obstante  $[Eu_2(NO_3)_6L_{PT4OH}]$  no presenta señales que tengan la distribución isotópica propia de europio y tampoco se observa señal del ligando. No obstante  $[Tb(NO_3)_3L_{PT4OH}]$ ,  $[Tb_2(NO_3)_6L_{PT4OH}]$  y  $[Gd_2(NO_3)_6L_{PT4OH}]$  presentan la señal de  $[M-NO_3+H]^+$ ,  $[M-Tb-4NO_3]^+$  y  $[M-Gd-4NO_3]^+$  respectivamente. El resultado obtenido para el complejo  $[Eu/Tb(NO_3)_6L_{PT4OH}]$  presenta el mismo aspecto que el de  $[Eu_2(NO_3)_6L_{PT4OH}]$ , es decir, no se logra asignar ninguna señal debida al complejo o ligando. Cabe la posibilidad de que estos resultados sean reflejo de la baja solubilidad de los complejos.

Esta técnica no nos permite confirmar la formación de los complejos con dos lantánidos anclados al mismo ligando, por tanto, los resultados obtenidos no son concluyentes para determinar si se ha logrado formar los complejos con dos centros metálicos, incluyendo el complejo mixto, de forma satisfactoria.

Los resultados se pueden encontrar en la parte experimental.

### 2.2.6. Espectroscopia de absorción UV-VIS.

LPQ presenta máximos de absorción a 241, 271 y 310 nm. En este caso la coordinación del lantánido da lugar a un ensanchamiento de las bandas y por tanto aparecen menos definidas, pero no se observa un desplazamiento claro de éstas. Las pequeñas anomalías que presenta el complejo  $[Gd(NO_3)_3LPQ]$  son debidas al equipo (figura 2.19).

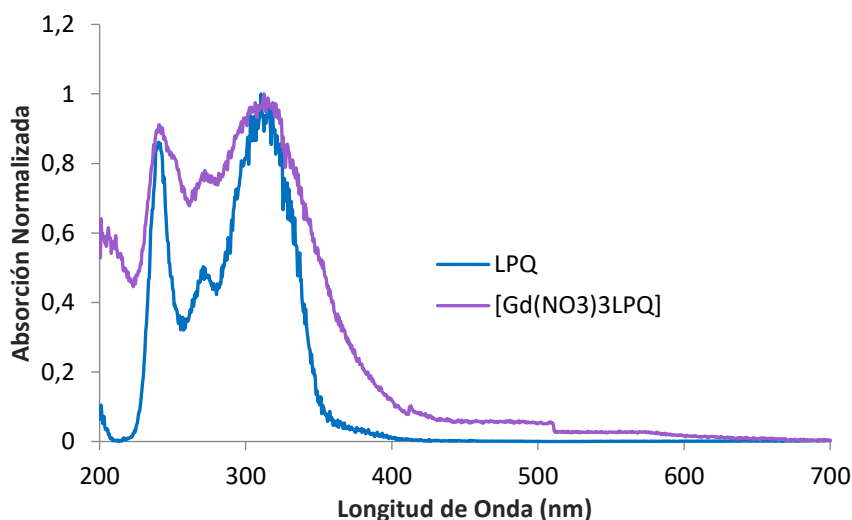
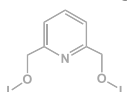
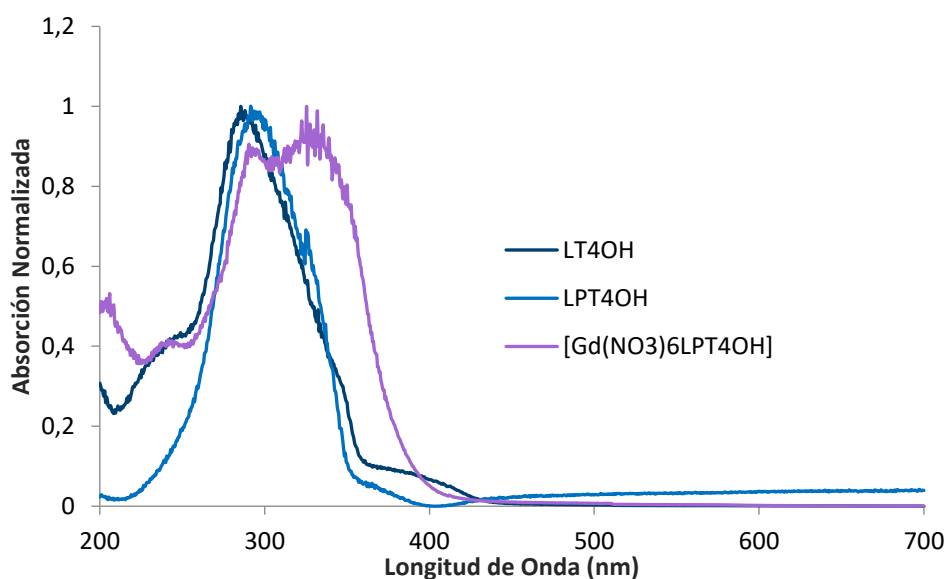


Figura 2.19. Espectros de absorción UV-Vis de LPQ y  $[Gd_2(NO_3)_3LPQ]$ .



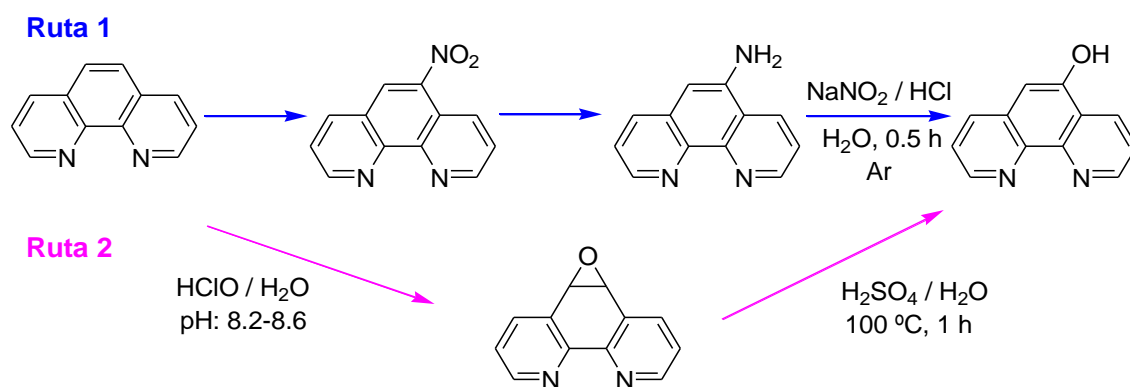
$L_{PT4OH}$  presenta prácticamente la misma banda de absorción que  $L_{T4OH}$ , 293 y 285 nm respectivamente. Al coordinar el lantánido se observa la aparición de una nueva banda con claro desplazamiento batocrómico, presentando sus máximos a 292 y 325 nm. En la figura 2.20 se presenta la comparación de los espectros de absorción obtenidos para  $L_{T4OH}$ ,  $L_{PT4OH}$  y  $[Gd(NO_3)_6L_{PT4OH}]$ .



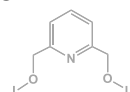
**Figura 2.20.** Espectros de absorción UV-Vis de  $L_{T4OH}$ ,  $L_{PT4OH}$  y  $[Gd_2(NO_3)_6L_{PT4OH}]$ .

### 2.3. Derivados de 1,10-fenantrolina.

Los ligandos derivados de 1,10-fenantrolina son unos de los más usados como ligando antena para complejos de lantánidos. Por lo que se trata de sintetizar ligandos derivados de fenantrolina funcionalizada análogos a los obtenidos con feniliterpiridinas. El objetivo es la obtención de 5-hidroxi-1,10-fenantrolina ( $L_{FOH}$ ) y modificar el grupo -OH siguiendo el mismo procedimiento que con las feniliterpiridinas. Se plantean dos rutas sintéticas, mediante la formación de un epóxido o mediante la reacción de Griess, formando la sal de diazonio e hidrolizarla (figura 2.21).<sup>121-122</sup> Por lo que para seguir la ruta 1 en primer lugar se sintetizan 5-nitro-1,10-fenantrolina y 5-amino-1,10-fenantrolina. Sin embargo, a pesar de probar las distintas rutas sintéticas no se logró obtener resultados satisfactorios ni la síntesis de 5-hidroxi-1,10-fenantrolina. A pesar de no lograr el objetivo inicial se han sintetizado los complejos con nitrato de europio de los ligandos obtenidos para comparar sus características como ligandos antena con los derivados de 4'-feniliterpiridas.

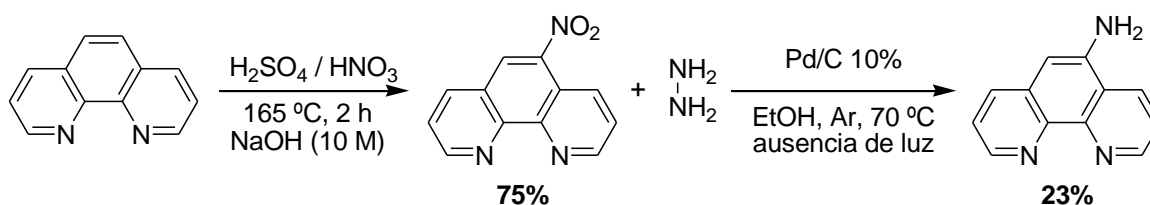


**Figura 2.21.** Esquema de las rutas sintéticas planteadas para la obtención de  $L_{FOH}$ .



**2.3.1. Síntesis de  $L_{FNO_2}$  y  $L_{FNH_2}$ .**

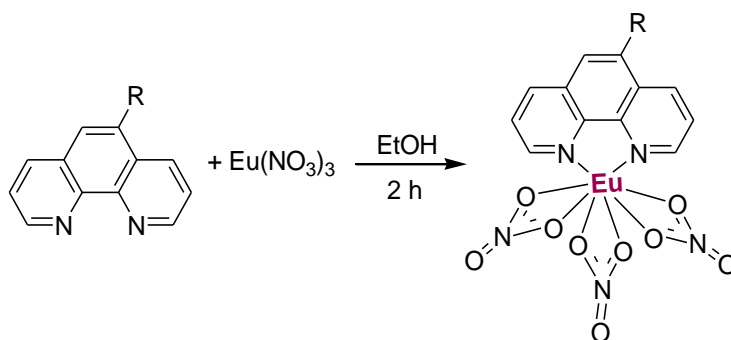
La obtención de estos derivados de 1,10-fenantrolina se ha realizado siguiendo el método de Binnemans *et al.*<sup>107</sup> La primera etapa consiste en la disolución de la 1,10-fenantrolina con ácido sulfúrico seguido de la adición gota a gota de ácido nítrico concentrado en proporciones 1:22.5:14.4 respectivamente. Tras dejar la mezcla en agitación durante 2 h a 165 °C se añade hielo de agua destilada hasta enfriar la reacción y se ajusta el pH a 3 empleando una disolución 10 M de hidróxido de sodio. Tras aislar  $L_{FNO_2}$  éste se disuelve en etanol y se añade 10% de catalizador Pd/C en atmósfera inerte y protegido de la luz. Se calienta la mezcla hasta los 70 °C y se añade gota a gota un exceso de hidracina hidratada disuelta en etanol en proporción 1:4.6 respecto de  $L_{FNO_2}$ . Tras 5 h de reacción se filtra con tierra de diatomeas para retirar el catalizador y se aísla el ligando  $L_{FNH_2}$  del crudo de reacción. Los rendimientos obtenidos para  $L_{FNO_2}$  entran dentro de lo esperado según lo descrito en la bibliografía, en nuestro caso es de un 75% frente al 90% descrito. Sin embargo, los obtenidos para  $L_{FNH_2}$  son muy inferiores, un 23% frente al 50% descrito. A pesar de realizar numerosas repeticiones no se ha logrado mejorar este valor. En la figura 2.22 se presentan simplificadas dichas reacciones.



**Figura 2.22.** Esquema de síntesis de  $L_{FNO_2}$  y  $L_{FNH_2}$ .

**2.3.2. Síntesis de complejos metálicos derivados de  $L_{FNO_2}$  y  $L_{FNH_2}$ .**

Se han sintetizado satisfactoriamente los complejos con nitrato de europio de ambos ligandos, sin embargo, sus propiedades luminiscentes no destacan comparándolas con algunos de los derivados de feniliterpidinas. Para su obtención se sigue el método general empleado en esta memoria para la síntesis de los complejos metálicos ejemplificado en la figura 2.23.



**Figura 2.23.** Esquema de síntesis de  $[Eu(NO_3)_3L_{FNO_2}]$  y  $[Eu(NO_3)_3L_{FNH_2}]$  siendo R el sustituyente  $NO_2$  o  $NH_2$  respectivamente.

Ambos complejos se obtienen en las mismas condiciones de reacción. Se disuelve en etanol el ligando correspondiente al que se le añade en cantidades estequiométricas la sal de nitrato de europio.

Tras 2 h de reacción precipita el producto deseado. Ambos complejos brillan de color naranja bajo la lámpara UV a una longitud de onda de 365 nm, siendo el de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{FNO}_2}]$  mucho más intenso.

### 2.3.3. Espectroscopia IR.

Al igual que los casos anteriormente mencionados se observa al coordinar el nitrato de europio la disminución de señales debido al aumento de la rigidez del sistema y por la aparición de las bandas anchas debidas a los nitratos en torno a  $1460$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Además se observa la aparición de una señal a  $1028\text{ cm}^{-1}$  tanto para  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{FNO}_2}]$  como  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{FNH}_2}]$  que se asigna a la coordinación del europio al ligando orgánico. En la figura 2.24 se presentan los espectros IR de  $\text{L}_{\text{FNO}_2}$  y  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{FNO}_2}]$ .

En este caso  $\text{L}_{\text{FNO}_2}$  no solo presenta las bandas debidas a las vibraciones  $\text{C}=\text{C}$  de los anillos aromáticos en torno a  $1500\text{ cm}^{-1}$  sino que también se pueden observar claramente las vibraciones de  $\text{NO}_2$ , la asimétrica a  $1502\text{ cm}^{-1}$  y la simétrica a  $1345\text{ cm}^{-1}$ .

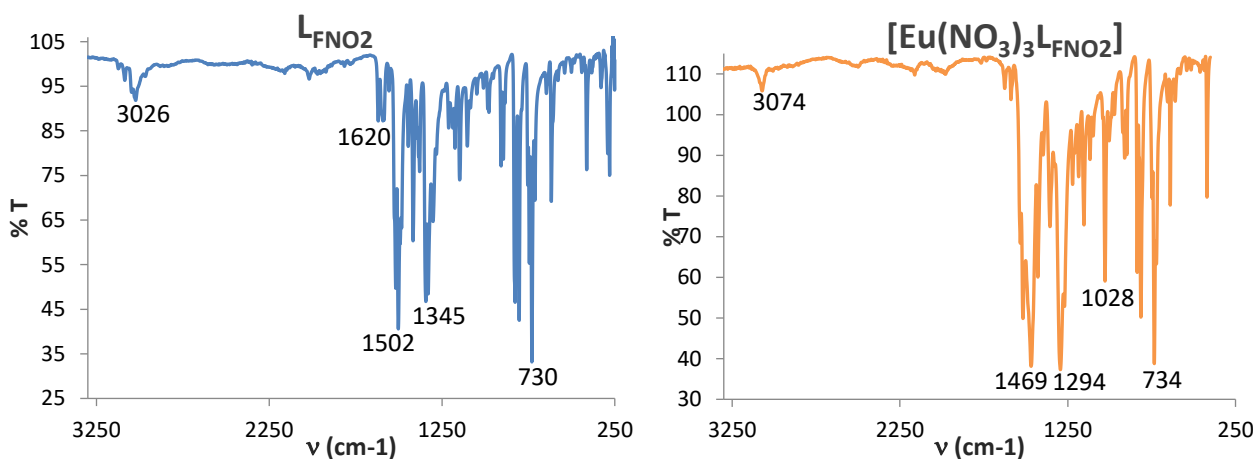
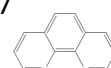


Figura 2.24. Espectros IR de  $\text{L}_{\text{FNO}_2}$  y  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{FNO}_2}]$ .

En la figura 2.25 se presentan los IR de  $\text{L}_{\text{FNH}_2}$  y  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{FNH}_2}]$ , se puede observar en torno a  $3322\text{ cm}^{-1}$  las bandas debidas a las vibraciones  $\text{N-H}$ , indicativo de que se han logrado sintetizar correctamente.



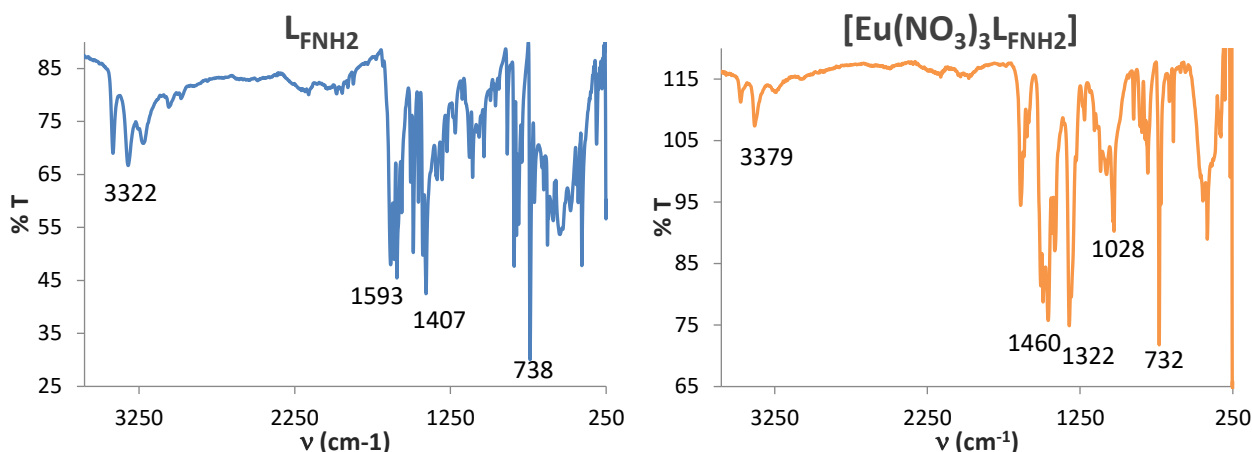


Figura 2.25. Espectros IR de  $L_{\text{FNO}_2}$  y  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_3L_{\text{FNO}_2}$ .

### 2.3.4. Espectroscopia de RMN.

La asignación de los complejos de lantánidos obtenidos por RMN no ha sido posible, a pesar de obtener en ambos casos una disolución en MeOD que presenta propiedades luminiscentes, lo que nos indica la presencia de los complejos. La asignación de los ligandos se puede encontrar en la parte experimental.

### 2.3.5. Espectrometría de Masas.

El ligando  $L_{\text{FNO}_2}$  se ha medido por MALDI<sup>+</sup> obteniendo las señales de  $[\text{M}+\text{H}]^+$  y  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $L_{\text{FNO}_2}$  se ha podido medir por ESI de alta resolución, observando la señal de  $[2\text{M}-\text{H}]^+$ . Sus complejos de europio se han medido por MALDI<sup>+</sup> obteniendo en ambos casos la fragmentación de  $[\text{M}-\text{NO}_3+\text{ligando}]^+$  y además el fragmento  $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$  para el complejo de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{\text{FNO}_2}]$ .

Los resultados se pueden encontrar en la parte experimental.

### 2.3.6. Espectroscopia de absorción UV-VIS.

En algunos espectros se observan pequeñas anomalías en puntos determinados que vienen dados por el equipo. Por ejemplo, en algunos casos se observa el efecto del cambio de lámpara que se produce a 325 nm. También pueden aparecer en torno a 412 y 510 nm.

$L_{\text{FNO}_2}$  presenta máximos de absorción a 233, 267 326 nm y al coordinarle el nitrato de europio se observa la disminución de la primera señal y un aumento de la última, dando la sensación de un desplazamiento batocrómico (figura 2.26).



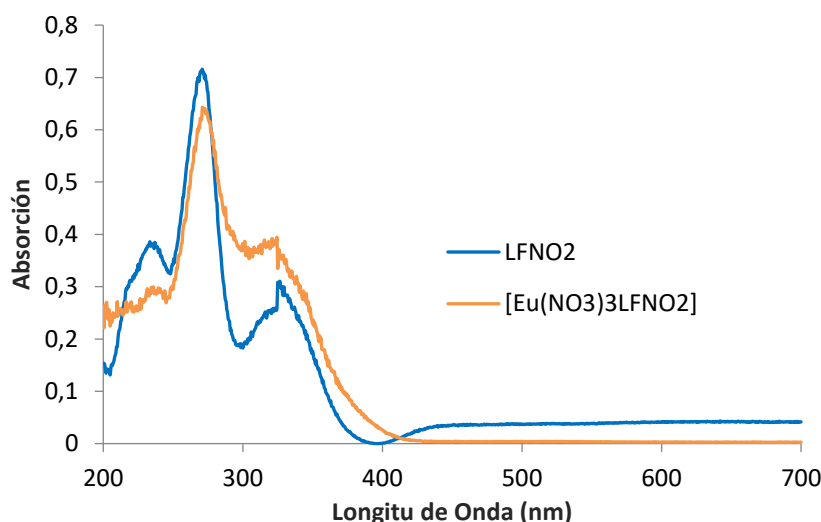


Figura 2.26. Espectros de absorción UV-Vis de  $\text{LFNO}_2$  y  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_3\text{LFNO}_2$ .

Lo mismo ocurre con  $\text{LFNH}_2$  que presenta tres máximos de absorción a 237, 273 y 326 nm y se observa el mismo comportamiento al coordinarle el nitrato de europio, aumenta la última señal en detrimento de la primera.

## 2.4. Materiales dopados de MCM-41 y $\text{TiO}_2$ .

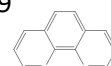
La inmovilización de complejos metálicos funcionales en soportes sólidos es un área de investigación muy interesante debido a que se pueden desarrollar potenciales aplicaciones en diversos campos como catálisis heterogénea, adsorción selectiva y la creación de nuevos materiales funcionales.<sup>123-124</sup>

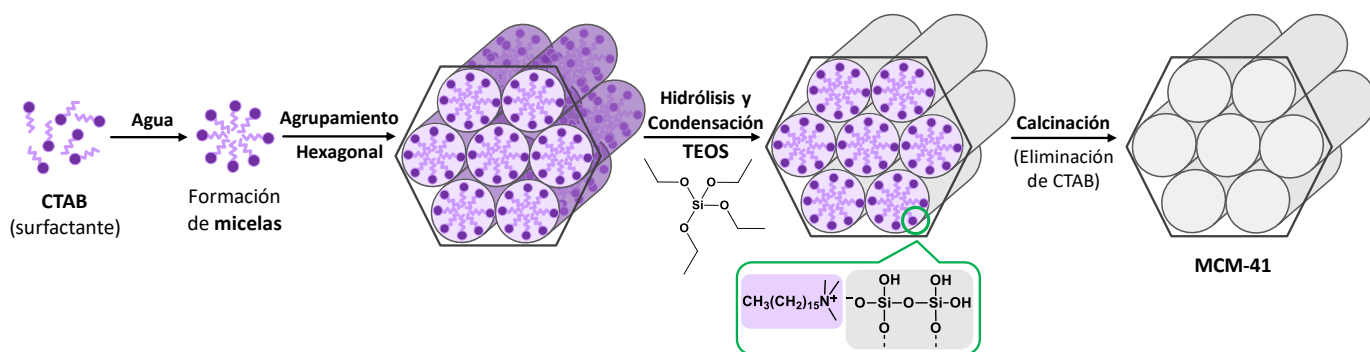
En nuestro caso particular, uno de los motivos por el que se anclan los complejos metálicos a una matriz es el de obtener un material con mejores propiedades luminiscentes y con mejores prestaciones tales como mayor resistencia a la degradación, en otras palabras, una mayor estabilidad.

Los grupos funcionales  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$  y  $-\text{OCH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  que presentan los derivados obtenidos de 4'-fenilterpiridinas los hace buenos candidatos para condensar con materiales del tipo  $\text{SiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ . Es por ello por lo que serán los que se empleen para dopar las distintas matrices.

### 2.4.1. Síntesis de MCM-41.

Una de las matrices que se van a emplear en esta tesis es la MCM-41 que consiste en una red mesoporosa ordenada de dióxido de silicio. El procedimiento empleado para su obtención consiste en un proceso sol-gel empleando el surfactante bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) como "plantilla" para generar una red ordenada. Se prepara una disolución al 70% de dietilamina que actuará como catalizador de la reacción sol-gel, se añade agua destilada, CTAB y por último tetraetil ortosilicato (TEOS) gota a gota en proporciones 2.4:97:0.14:1 respectivamente. Tras estar 4 h en agitación a temperatura ambiente se deja otras 72 h pero a 110 °C. El sólido obtenido se calcina a 580 °C para eliminar el surfactante empleado.<sup>79</sup> El figura 2.27 presenta el mecanismo de reacción para la obtención de la matriz mesoporosa MCM-41.





**Figura 2.27.** Mecanismo de reacción de la formación de la matriz MCM-41.

Como ya se ha mencionado, el CTAB se utiliza como surfactante, de esta forma las moléculas del mismo se agregan formando micelas en disolución acuosa. Estas micelas, a su vez, se agrupan formando estructuras supramicelares que, en general a temperaturas moderadas, forman primero una fase hexagonal que evoluciona a una fase cubica y después adquieren una estructura laminar. En el caso concreto de la MCM-41, las condiciones de síntesis empleadas dan lugar a una estructura hexagonal que tendrá la función de molde o plantilla. Al añadir el TEOS éste condensa entre sí y alrededor de las micelas dando como resultado final el material mesoporoso ordenado. Mediante la calcinación al aire a 580 °C se elimina el CTAB dejando en el interior de la matriz sílicea un conjunto de cavidades. Las dimensiones de estas cavidades delimitan las propiedades fisicoquímicas del material e incluso el método de calcinación empleado puede influir en el proceso.<sup>125</sup>

#### 2.4.2. Síntesis de los materiales dopados.

Los primeros estudios se han realizado con la matriz de MCM-41 sintetizada en nuestro grupo, salvo en los casos especificados en la parte experimental en los que se empleó el reactivo comercial. El  $\text{TiO}_2$  se emplea siempre en su forma comercial y se encuentra como nanopartículas de 18 nm de diámetro.

Como primera toma de contacto y basándonos en trabajos anteriores,<sup>92</sup> se probó a anclar el ligando ( $\text{LT}_{4\text{OH}}$  y  $\text{LT}_{\text{AMPS}}$ ) directamente a la matriz de MCM-41, comprobando mediante IR que se observaban bandas debidas a dichos ligandos. A continuación, se añade la sal de lantánido dando como resultado un sólido que emite bajo la lámpara UV. Sin embargo, para garantizar que toda la sal de lantánido se encuentra coordinada al ligando añadido a la matriz se decidió agregar directamente el complejo metálico. En este caso también se observan por IR las señales debidas al ligando además de obtener un sólido luminiscente. Hay que destacar que se probó dopar las matrices directamente con la sal de lantánido, sin embargo, el compuesto resultante no presenta propiedades luminiscentes. Por lo tanto, es necesaria la presencia de un ligando antena para observar la emisión del lantánido.

Los complejos metálicos se añaden en una proporción 1:36 respecto de la matriz (MCM-41 o  $\text{TiO}_2$ ) siguiendo lo descrito por Thiel *et al.*<sup>79</sup> En las primeras pruebas con MCM-41 se siguió lo indicado en la referencia antes mencionada (mezcla de tolueno seco y diclorometano a reflujo durante 9 h), sin embargo, se comprobó que las reacciones también tenían lugar en 9 h en etanol a reflujo y atmósfera inerte. No obstante, como se ha mencionado previamente, el grupo metiléster de  $\text{LT}_{4\text{ester}}$  es inestable en etanol. Se probó a anclar sus derivados empleando acetona como medio de dispersión, sin embargo, la reacción sólo tuvo lugar en etanol. Por lo cual éstas serán las condiciones de reacción empleadas para todos los compuestos finales.



Se quiso comprobar si la matriz admite una mayor cantidad de complejo metálico, por lo que se prepararon con el doble de moles totales de complejo. A pesar de que la matriz acepta dicho aumento de concentración no presenta mejoras aparentes en sus propiedades luminiscentes. Es por ello que se decide realizar el estudio empleando la concentración descrita anteriormente.<sup>79</sup>

Como alternativa, buscando una mayor homogeneidad, se probó a formar la matriz de dióxido de silicio in situ añadiendo TEOS a la disolución de complejo lantánido. Sin embargo, las propiedades luminiscentes empeoraron respecto del primer método, probablemente debido a que los complejos se encuentran menos accesibles, ocluidos dentro de la matriz. Debido a estos resultados negativos no se ha descrito su síntesis con mayor detalle en la parte experimental.

Otro de los objetivos buscados al preparar materiales dopados era favorecer un proceso de up o down conversion. Para ello se anclan dos complejos de lantánidos distintos, previamente seleccionados por tener un gap en sus niveles de energía adecuado para dar lugar a estos procesos. La proporción total de moles de complejo o complejos de lantánidos presentes en la matriz se mantiene siempre constante. Lo que se varía es la cantidad de uno de los complejos de lantánidos frente al otro. Es decir, cuando se hace mención a un compuesto mixto que contenga un complejo de Eu y su análogo de Tb en proporción 33/67% implica que el 33% de los moles totales de complejos de lantánidos presentes en la matriz serán del complejo de Eu y el 67% restante del de Tb. En la abreviatura empleada para nombrar los compuestos mixtos se indicarán los lantánidos en el mismo orden en el que aparecen sus porcentajes correspondientes, para el caso anterior aparecerían como Eu/Tb. Si la proporción no viene indicada, corresponderá a la relación 50/50%. Sin embargo, no se han encontrado evidencias que demuestren que tales procesos (up o down conversion) tengan lugar en nuestros compuestos. Es por ello que en los primeros intentos se sintetizaron los materiales dopados con dos lantánidos en una mayor variedad de proporciones (5/95%, 33/67%, 50/50%, 67/33% y 95/5%) siendo la de 33/67% o 67/33 % las que en teoría mejores resultados debían dar. Al no tener lugar el comportamiento esperado, se decidió estudiar el comportamiento de los complejos dopados en una matriz principalmente en la proporción 50/50 % ya que la contribución de luminiscencia de sendos lantánidos será equitativa. Las combinaciones de lantánidos seleccionadas han sido Eu/Tb, Sm/Tb, Yb/Er, Yb/Eu, Yb/Tb, Eu/Gd, Sm/Gd, Eu/Dy y Eu/Tm.

En orden cronológico, las primeras pruebas se realizaron con los derivados  $LT_{AMPS}$  ya que su residuo trimetoxisilano es ideal para condensar en la una matriz de MCM-41. Al ver que los resultados fueron satisfactorios a continuación, se probaron los derivados de  $LT_{4OH}$ ,  $LT_{4ester}$  y  $LT_{3OH}$ . Como matriz alternativa se ha seleccionado el dióxido de titanio, cuyos resultados han sido por lo general menos atractivos en términos de propiedades luminiscentes. También se ha probado la influencia del ligando aniónico empleado, comparando los resultados obtenidos para los complejos de lantánidos con los grupos nitrato y los cloro.

Todos los complejos metálicos obtenidos con los ligandos  $LT_{3OH}$ ,  $LT_{4ester}$ ,  $LT_{AMPS}$  han sido empleados para dopar tanto la matriz de MCM-41 como las nanopartículas de  $TiO_2$ . El procedimiento de síntesis empleado para dopar la MCM-41 es extensible para los de titanía. Los derivados de  $LT_{4OH}$  tan solo se han anclado a la MCM-41 ya que dichos compuestos no presentan propiedades luminiscentes especialmente buenas, por lo que se ha descartado dicho ligando como dopante de  $TiO_2$ .

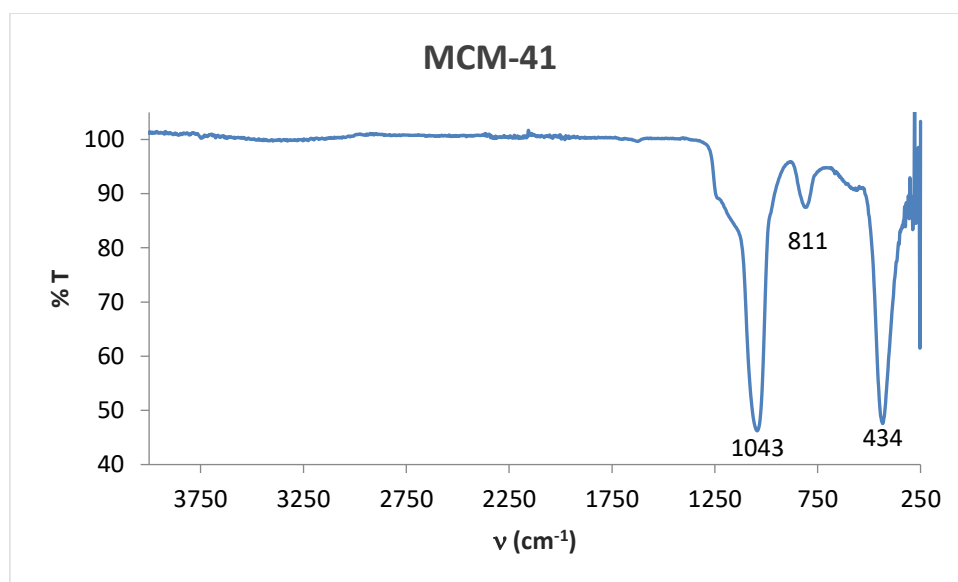
Los complejos con ligandos cloro y los derivados de  $LT_{3OH}$  presentan, por norma general, mayor solubilidad. Este comportamiento presenta una ventaja a la hora de obtener materiales dopados de forma homogénea, especialmente en los compuestos mixtos.



Cabe destacar que en algunos casos las aguas madres emiten bajo la lámpara UV, lo que nos indica que no se ha logrado anclar todo el complejo lantánido añadido. Sin embargo, al llevar a sequedad dichas aguas madres no se obtiene sólido suficiente para pesar o este representa una cantidad insignificante respecto al producto de partida añadido.

### 2.4.3. Espectroscopia IR.

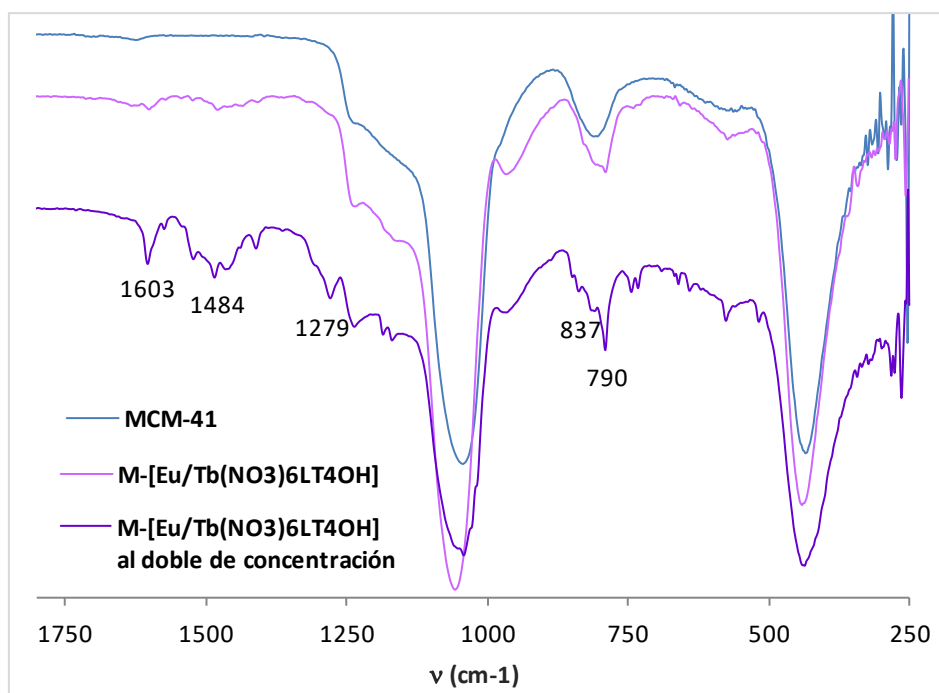
La caracterización de estos compuestos se realiza principalmente mediante espectroscopia IR debido a que son insolubles. El espectro de IR de la MCM-41 muestra bandas muy intensas a 1043, 434  $\text{cm}^{-1}$ , característica de la formación del enlace Si-O-Si. El espectro no muestra bandas entre 3000-2700  $\text{cm}^{-1}$  confirmando la total eliminación de las moléculas de surfactante empleado en la síntesis. Aparece también una banda a 811  $\text{cm}^{-1}$  característica de los enlaces Si-OH de la matriz mesoporosa. Sin embargo, la vibración propia de los grupos terminales SiO-H no se observa en el rango de 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$  (figura 2.28).



**Figura 2.28.** Espectro de IR obtenido de MCM-41.

Al anclar los compuestos a MCM-41 aparecen bandas debidas a  $\text{Csp}^2$  de la terpiridina. En la figura 2.29 se puede observar un fragmento del espectro IR de MCM-41,  $\text{M}[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6\text{LT}_{40\text{H}}]$  y el de este último con el doble de la concentración habitual de  $[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6\text{LT}_{40\text{H}}]$ .

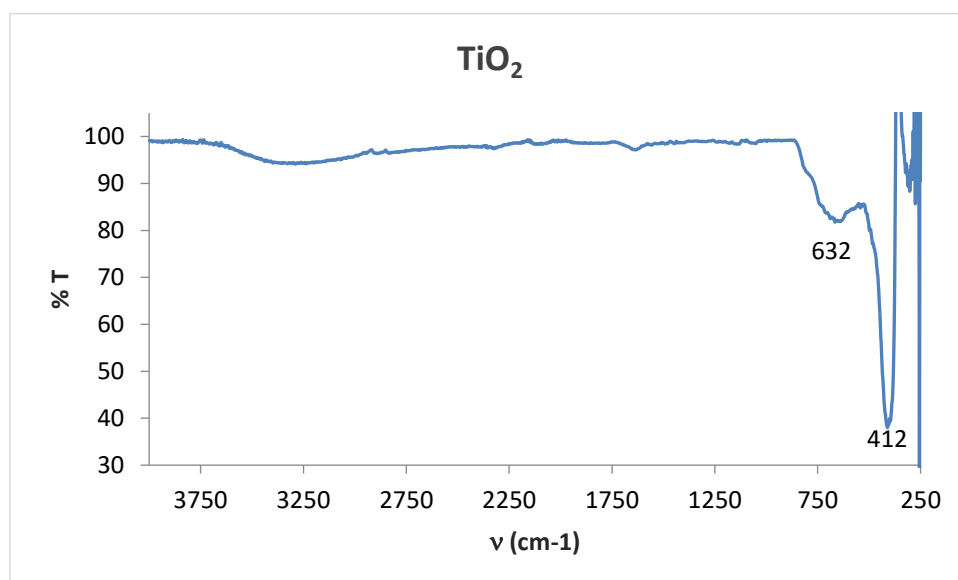




**Figura 2.29.** Fragmento del espectros IR de MCM-41, M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>LT<sub>4</sub>OH] y M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>LT<sub>4</sub>OH] con el doble de concentración de complejo metálico.

Como se puede observar en la imagen superior, al dopar MCM-41 con un complejo metálico, aparecen bandas debidas a la terpiridina. Este efecto es mucho más evidente al aumentar la concentración de complejo lantánido presente en la matriz.

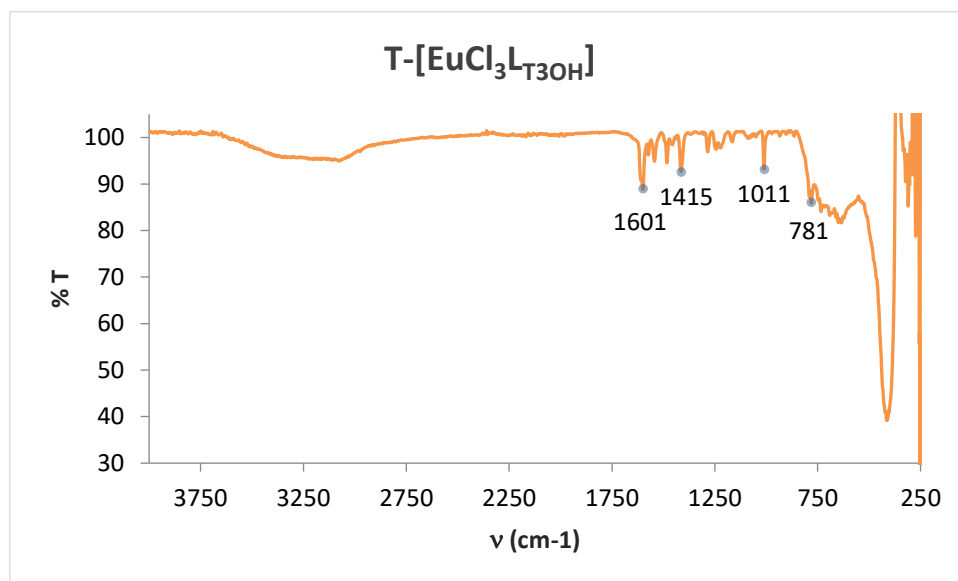
En espectro IR del TiO<sub>2</sub> que se presenta en la figura 2.30 se observa que consta principalmente de dos bandas a 632 y 412 cm<sup>-1</sup> debidas a la vibración Ti-O-Ti.



**Figura 2.30.** Espectro de IR obtenido de TiO<sub>2</sub> comercial.

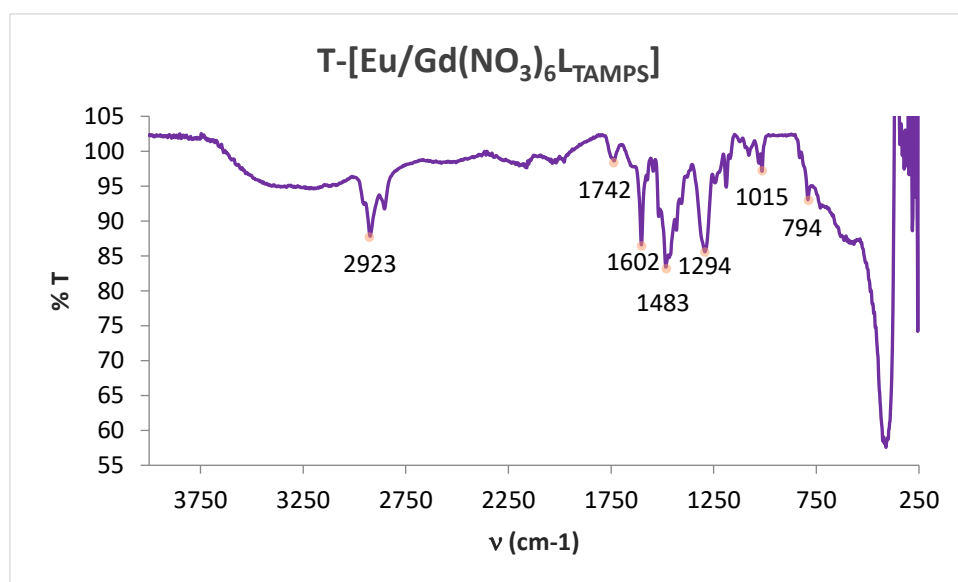


Al igual que ocurre al emplear una matriz de MCM-41, al anclar complejos metálicos a  $\text{TiO}_2$  se observan las bandas debidas a los  $\text{Csp}^2$  de la terpiridina. Como ejemplo se ha seleccionado el espectro IR del compuesto  $\text{T}[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  presentado en la figura 2.31 donde se aprecia claramente la aparición de las señales debidas al compuesto  $[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ .



**Figura 2.31.** Espectro de IR obtenido para  $\text{T}[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ .

Sin embargo, como se observa en la figura 2.32 en el espectro IR correspondiente a  $\text{T}[\text{Eu}/\text{Gd}(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{TAMPS}}]$  conserva las señales debidas a los grupos  $-\text{CH}_3$  del residuo de AMPS, lo que puede indicar que éste no se ha anclado al  $\text{TiO}_2$  de forma efectiva.



**Figura 2.32.** Espectro IR obtenido para  $\text{T}[\text{Eu}/\text{Gd}(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{TAMPS}}]$ .

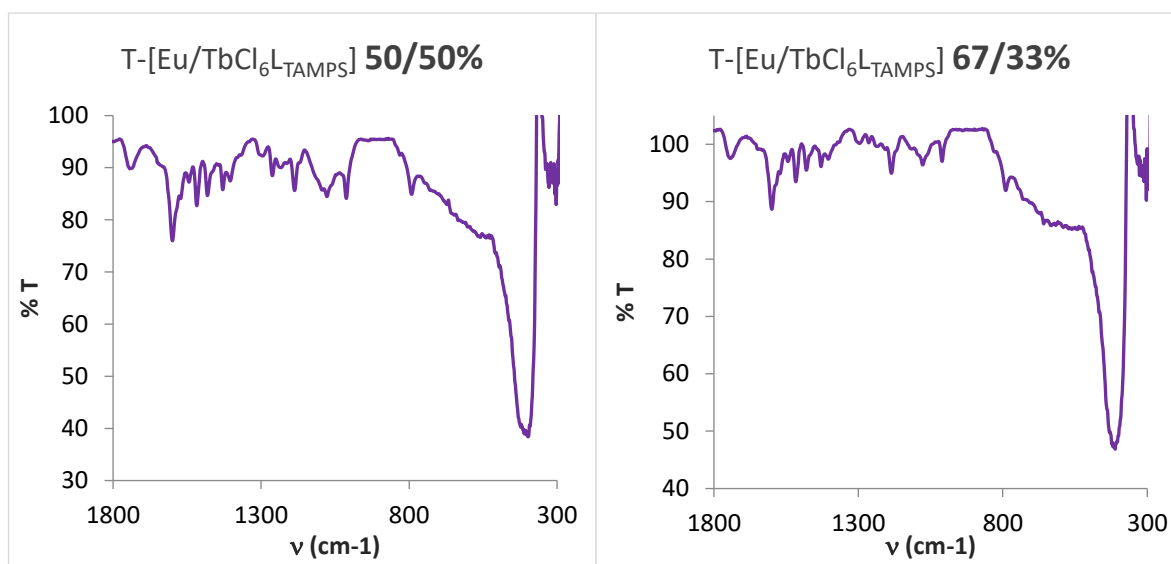
No todos los compuestos obtenidos al anclar complejos metálicos a una matriz ( $\text{MCM-41}$  o  $\text{TiO}_2$ ) presentan bandas de igual intensidad correspondientes a dichos complejos. Cuando las señales son más débiles, es decir que predominan las de la matriz impidiendo observar con claridad las del complejo metálico, puede indicar que el anclaje no ha sido completamente efectivo. No obstante, todos presentan



propiedades luminiscentes indicando que el anclaje se ha producido y, como ya se ha mencionado con anterioridad, tras llevar a sequedad las aguas madres el residuo restante de complejo metálico no es significativo en comparación con la cantidad empleada. Otra explicación podría ser que unos complejos sean más propicios a fijarse en la superficie de la matriz mientras que otros se alojen en sus cavidades. Sin embargo, no podemos asegurar fehacientemente que es lo que produce estas diferencias entre compuestos. Esto se puede observar por ejemplo en los espectros IR de T-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester], T-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester] y T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4</sub>ester] 50/50% que se encuentran en los anexos (figura A.287, 289 y 291). En estos casos prácticamente no se observan señales debidas a los complejos, lo que nos puede indicar que no se ha logrado dopar la matriz de forma efectiva, no obstante, el sólido final presenta propiedades luminiscentes.

Se observa el mismo tipo de comportamiento para los complejos con grupos cloro como ligando.

Puesto que el espectro IR no varía en función del lantánido empleado tampoco se observan diferencias entre los espectros IR de los compuestos mixtos con distintas proporciones de complejos de lantánidos anclados a la matriz. Como ejemplo en la figura 2.33 se presentan un fragmento de los espectros IR de los compuestos de T-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T4</sub>ester] en las proporciones 50/50% y 67/33%.



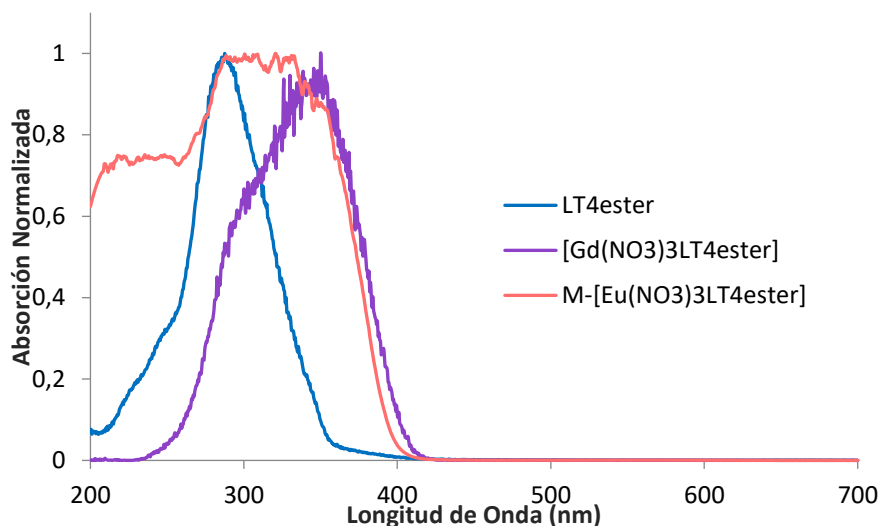
**Figura 2.33.** Fragmento de los espectros IR obtenidos para T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50% y 67/33%.

#### 2.4.4. Espectroscopia de absorción UV-VIS.

El comportamiento observado para todos los ligandos de fenilterpiridinas sustituidas es muy similar, observándose un desplazamiento hipsocrómico de unos 10 nm para los sustituidos en la posición 3 (L<sub>T3</sub>OH y L<sub>T3</sub>ester) respecto de la 4 (L<sub>T4</sub>OH, L<sub>T4</sub>ester y L<sub>TAMPS</sub>). El máximo observado cuando el fenilo se encuentra sustituido en la posición 4 aparece en torno a 287 nm, mientras que cuando la sustitución es en la posición 3 se observa el máximo en torno a 278 nm. En prácticamente todos los casos se observa el mismo comportamiento al coordinar el lantánido, un desplazamiento batocrómico de la banda. Destacar que el lantánido empleado no parece influir en el resultado observado por lo que se ha realizado el estudio mayoritariamente de los complejos de gadolinio. Cuando el fenilo se encuentra sustituido en la posición 3 presenta dos máximos más definidos uno en torno a 290 nm y el segundo en torno a 335 nm. Mientras que los complejos con la sustitución en 4 suelen dar bandas más anchas, abarcan aproximadamente desde 250 a 400 nm, observándose el máximo en torno a 345 nm.

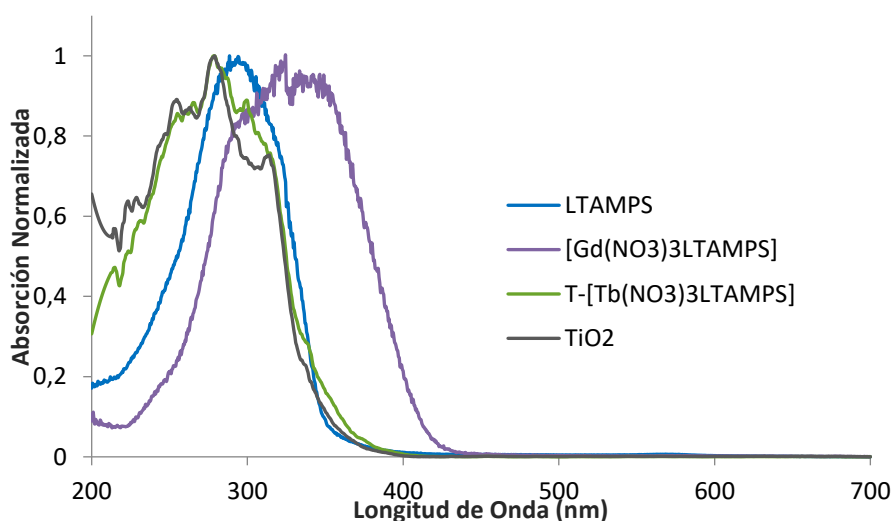


Una vez anclados los complejos en la matriz de MCM-41 se observa, en la mayoría de los casos, un ensanchamiento de la banda de absorción. Recordar, que las medidas en estado sólido se realizan diluyendo la muestra a estudiar en  $\text{SiO}_2$ , que será también el material empleado para realizar el blanco, la línea base. Puesto que la MCM-41 es una matriz de  $\text{SiO}_2$ , la absorción que ésta pueda dar no se va a observar. En la figura 2.34 se presenta la comparación de los espectros obtenidos para  $\text{LT}_{4\text{ester}}$ ,  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{4\text{ester}}]$  y  $\text{M}-[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{4\text{ester}}]$ .



**Figura 2.34.** Espectros de absorción UV-Vis obtenidos para  $\text{LT}_{4\text{ester}}$ ,  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{4\text{ester}}]$  y  $\text{M}-[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{4\text{ester}}]$ .

Los compuestos de  $\text{TiO}_2$  dopada presentan un desplazamiento hipsocrómico, con el máximo en torno a 280 nm. Tienen exactamente el mismo aspecto que el espectro obtenido para  $\text{TiO}_2$  (figura 2.35). Este comportamiento nos hizo pensar que al encontrarse los complejos muy diluidos en la matriz de titania y disolverlos en  $\text{SiO}_2$  para realizar la medida daba lugar a la observación de la absorción debida únicamente a la matriz. Es por ello que se ha tratado de obtener los espectros de dichos compuestos empleando  $\text{TiO}_2$  como referencia, esperando poder así observar la absorción de los complejos en la matriz. No obstante, no se ha logrado obtener un espectro coherente en estas condiciones para los compuestos. Esto puede ser debido a limitaciones del equipo, aunque no hemos logrado dar con el motivo exacto.



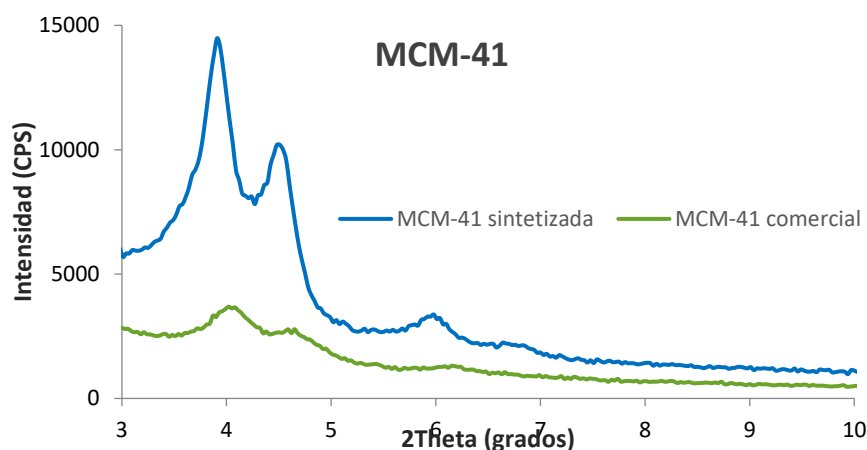
**Figura 2.35.** Espectros de absorción UV-Vis obtenidos para  $\text{LT}_{\text{AMPS}}$ ,  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{\text{AMPS}}]$ ,  $\text{T}-[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{4\text{ester}}]$  y  $\text{TiO}_2$ .





### 2.4.5. Dispersión de Rayos X.

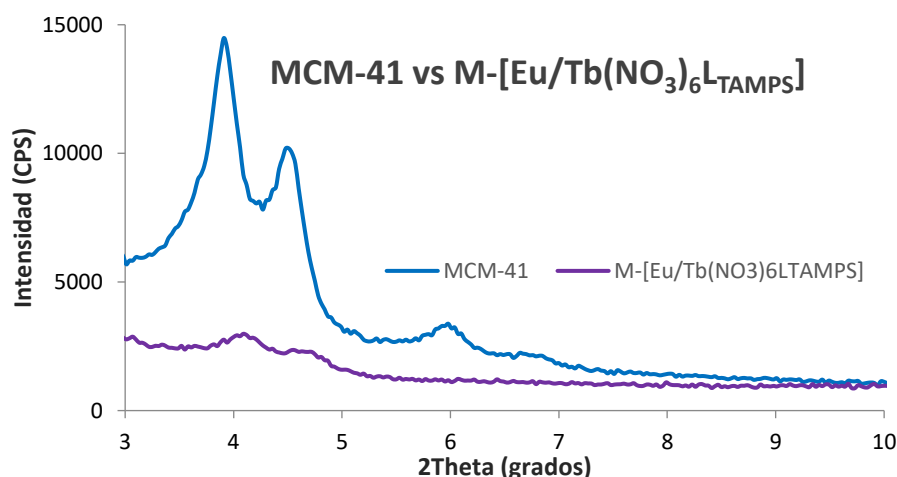
Una forma de comprobar que la MCM-41 sintetizada en nuestro laboratorio presenta la misma estructura que la comercial se realiza medidas de dispersión de rayos X. Como se puede observar en la figura 2.36 las bandas obtenidas son las mismas, indicando que ambas presentan la misma estructura y el mismo tamaño de poro. No obstante, debido a las limitaciones del equipo no se observa la señal de Bragg principal que debe de aparecer en torno a 2 grados que corresponde al índice de reflexión de Miller (100). La señal en torno a 4 grados corresponde al índice (110) y la cercana a 5 grados será (200) basándonos en los descrito en la bibliografía.<sup>88-89</sup>



**Figura 2.36.** Espectro de dispersión de rayos X de la matriz MCM-41, tanto la sintetizada en el grupo como la comercial.

La diferencia de intensidad que presentan los espectros es debida a la cantidad de muestra empleada para en la medida. El espectro obtenido para la MCM-41 comercial se ha obtenido con una menor cantidad de muestra que el sintetizado en nuestro laboratorio.

En la figura 2.37 se presenta la comparación entre el espectro de MCM-41 sin dopar y el compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>LTAMPS]. Como se puede observar, a pesar de obtener un espectro con muy baja intensidad, se llegan a distinguir en las señales de los índices de Miller (110) y (200) en M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>LTAMPS]. Por tanto, la introducción de complejos de lantánidos no parece afectar a la disposición de la red de SiO<sub>2</sub>.



**Figura 2.37.** Espectro de dispersión de rayos X de la matriz MCM-41 y M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>LTAMPS] .



#### 2.4.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Una forma de comprobar la dispersión de los complejos de lantánidos en la matriz y la estructura de esta es mediante TEM. Esta técnica permite observar la estructura de los materiales en escala nanométrica y dependiendo del equipo empleado la resolución será mayor o menor. Nuestro objetivo es observar la estructura de la matriz, la dispersión de los complejos anclados en ella y tratar de dilucidar donde se encuentran anclados dichos complejos.

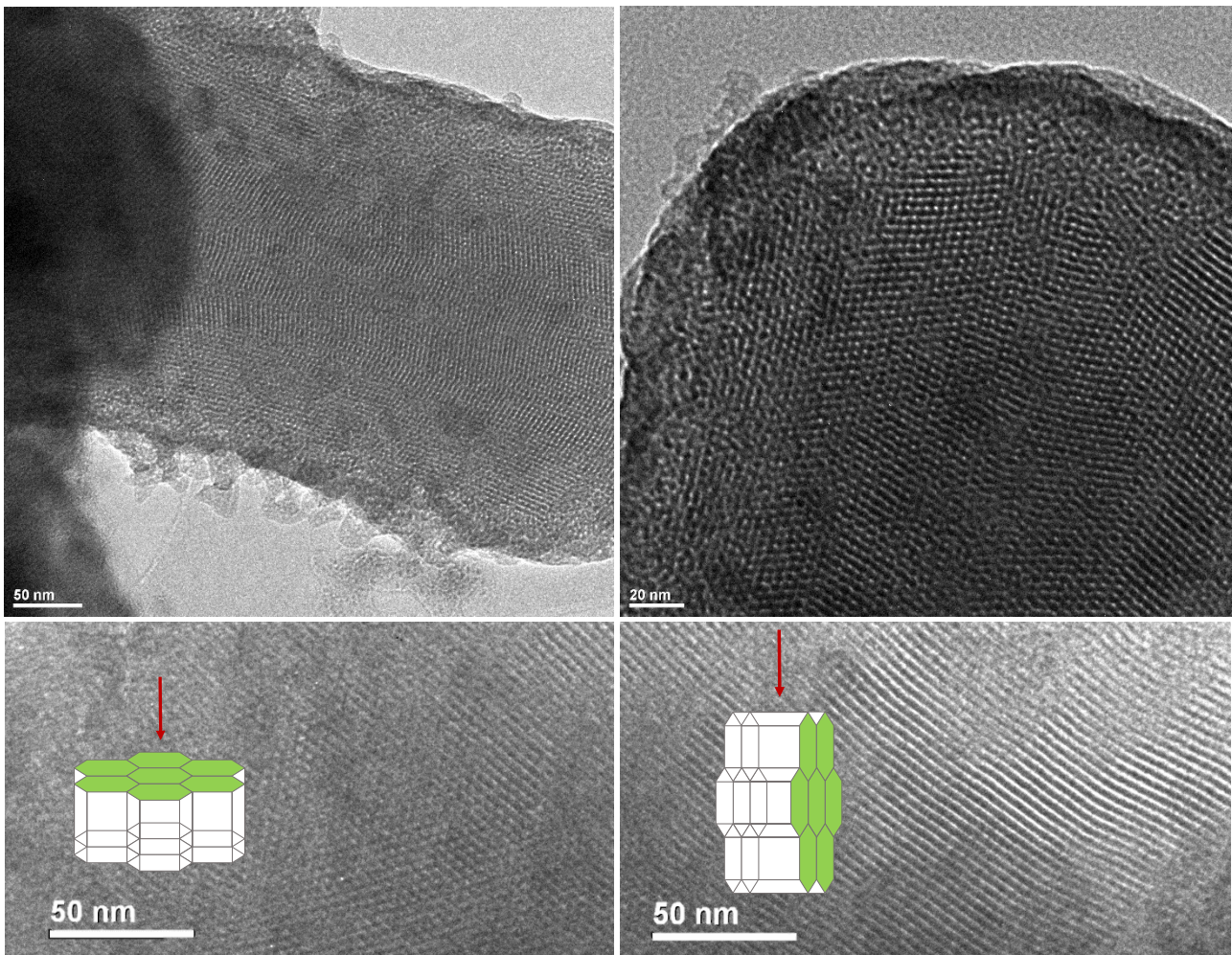
Se han realizado medidas de HRTEM y STEM para una serie de materiales dopados. La diferencia entre las imágenes obtenidas de HRTEM y STEM radica en que el haz de electrones en las medidas de HRTEM se dispersa cubriendo un área mayor de la muestra y por ende la muestra se destruye en menor medida. El contraste vendrá dado no solo por el grosor de la muestra y el número atómico de los elementos presentes, sino que influirá también la cristalinidad de la muestra. Con esta técnica se pueden diferenciar los planos cristalinos de una muestra. Las zonas de mayor densidad, grosor o cristalinidad se observan de color más oscuro y, por tanto, de color más claro los huecos o zonas de menor densidad y los materiales amorfos. En STEM el haz de electrones se concentra en un área menor y el contraste, además de por el grosor de la muestra, se verá más influenciado por el número atómico de los elementos presentes, es decir, nos dará más información sobre la composición que el HRTEM. No obstante, no se puede observar la estructura cristalina del material. Las imágenes de STEM presentan el efecto de contraste contrario, se verán de color oscuro los materiales ligeros, los huecos y zonas de menor densidad y de color blanco o más claro las de mayor grosor o por la presencia de elementos de mayor número atómico. Ambas técnicas se pueden combinar con análisis elemental por dispersión de rayos X recibiendo el nombre de EDX-HRTEM y EDX-STEM.

Para tener una idea del comportamiento de los complejos en la matriz de MCM-41 se han analizado tanto la matriz sin dopar como los materiales obtenidos al dopar dicha matriz con los complejos derivados de la terpiridina con el grupo 4-éster como sustituyente ( $M-[Eu(NO_3)_3LT_{4ester}]$ ,  $M-[Tb(NO_3)_3LT_{4ester}]$  y  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6LT_{4ester}]$  al 50/50%).

##### *MCM-41.*

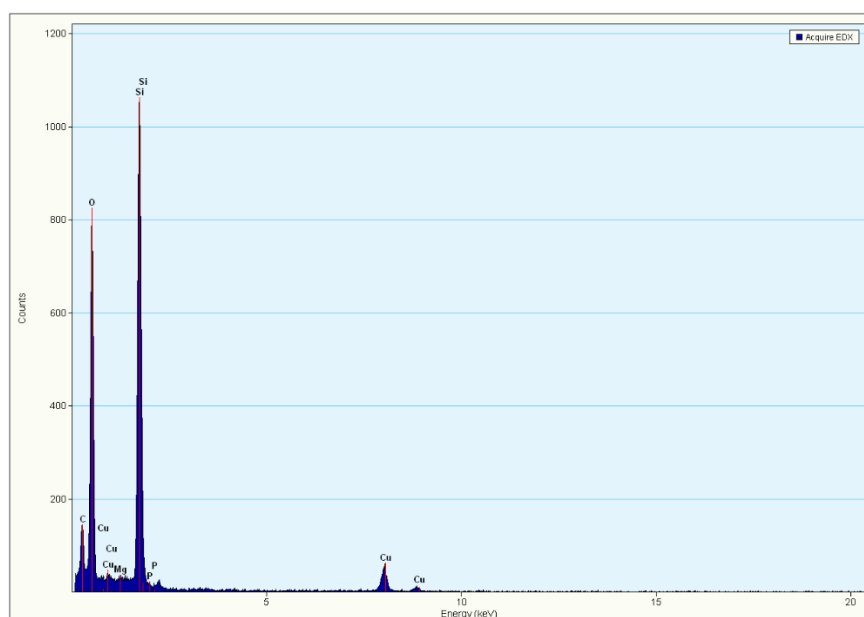
En el caso de la matriz *MCM-41* en las imágenes obtenidas por HRTEM se observa la estructura ordenada de ésta, aunque la resolución de este equipo no permite intuir la forma hexagonal de sus poros con nitidez (figura 2.38). Dependiendo de la posición en la que se encuentre la matriz se observarán los poros vistos frontalmente o bien los canales que conforman.



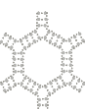


**Figura 2.38.** Conjunto de imágenes obtenidas por HRTEM para la MCM-41.

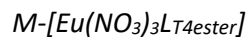
Como es de esperar, en las medidas realizadas de EDX-HRTEM tan sólo se observa la presencia de silicio y oxígeno (Figura 2.39).



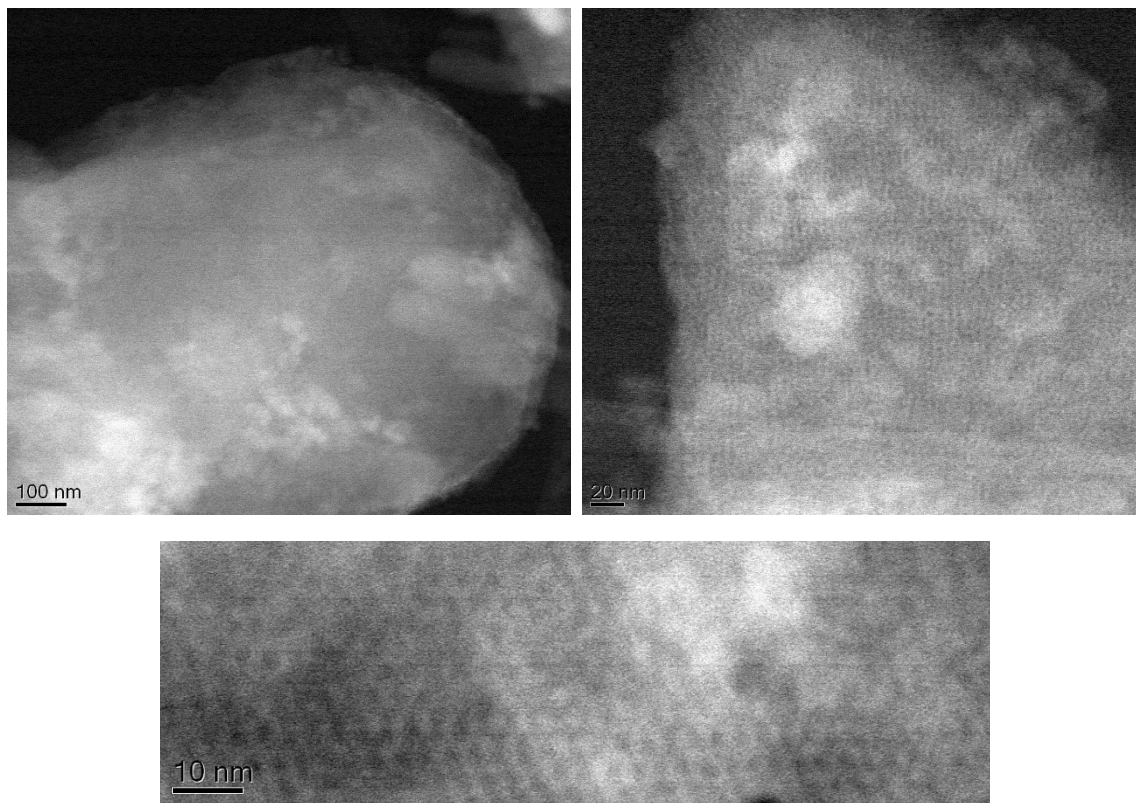
**Figura 2.39.** Gráfico obtenido por EDX-HRTEM para la MCM-41.





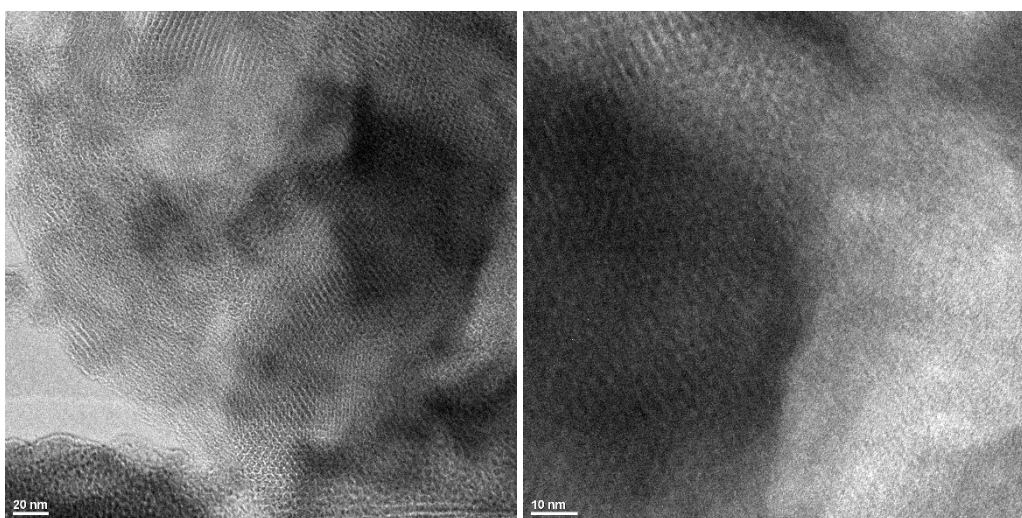


Los resultados de STEM y HRTEM obtenidos para el compuesto  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$  muestran la estructura ordenada de la matriz.(figura 2.40 y figura 2.41). Además, es posible distinguir áreas, más claras en el caso de STEM y más oscuras en el TEM, donde se espera encontrar una mayor concentración de lantánido.



**Figura 2.40.** Conjunto de imágenes obtenidas por STEM para  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$ .

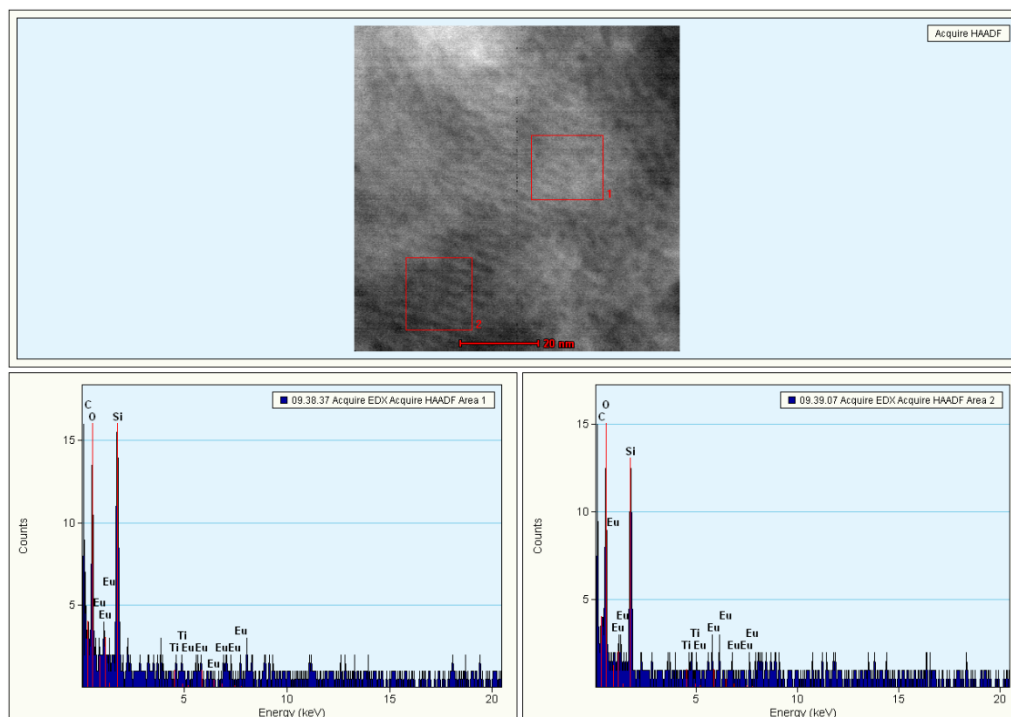
En las imágenes obtenidas de HRTEM, se observa la estructura porosa con mayor nitidez. Destacar que este compuesto colapsa con facilidad al no ser estable bajo el haz de electrones, lo que dificulta la obtención de una imagen clara del poro.



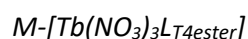
**Figura 2.41.** Conjunto de imágenes obtenidas por HRTEM para  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$ .



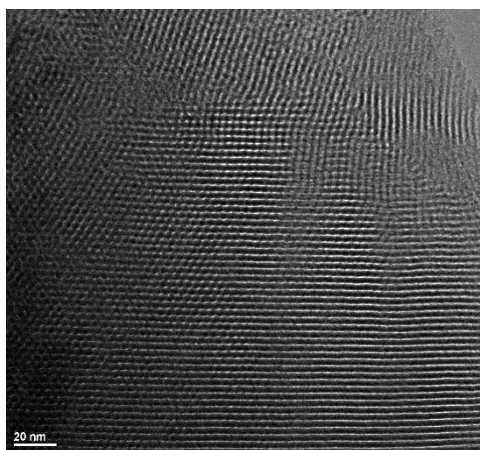
En la figura 2.42 se observan los resultados obtenidos por EDX en dos zonas distintas de la imagen STEM. Éstos demuestran que la presencia de europio es similar tanto en las zonas de mayor densidad (color blanco) como las que presentan una menor densidad (color oscuro). Esto puede ser indicativo de que el reparto del complejo lantánido se ha realizado de forma aparentemente uniforme a lo largo de la matriz.



**Figura 2.42.** Resultado obtenido de EDX-STEM para  $M-[Eu(NO_3)_3L_{4ester}]$ . Presenta la imagen obtenida por STEM con las áreas donde se ha realizado el análisis EDX indicadas y los gráficos de dichos análisis.



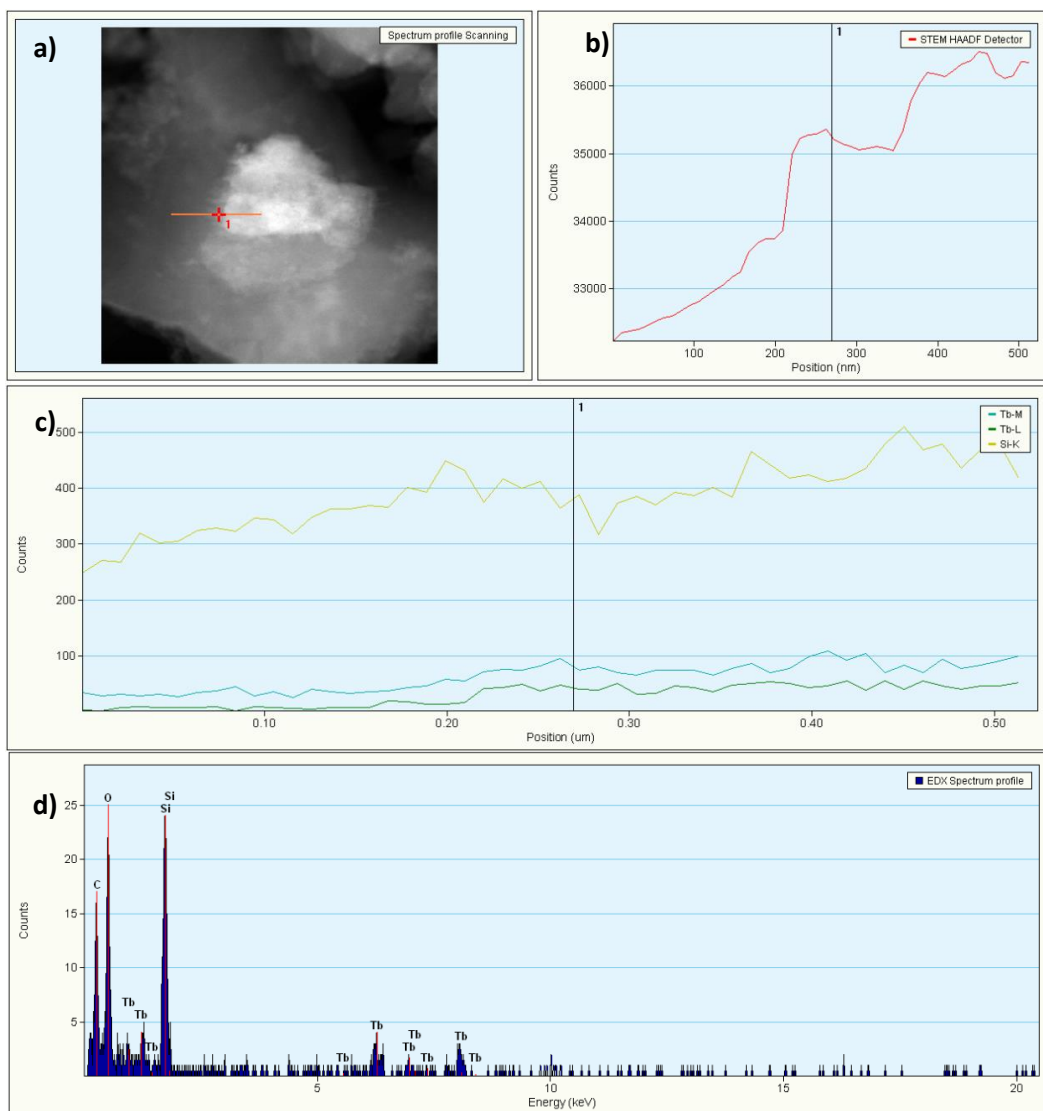
Los resultados de STEM y HRTEM obtenidos para el compuesto  $M-[Tb(NO_3)_3L_{4ester}]$  son comparables a los obtenidos para su análogo de europio. Con la salvedad de que en este caso la estructura es más estable al haz de electrones por lo que se observa con mayor nitidez la estructura de la matriz (figura 2.43).



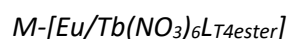
**Figura 2.43.** Resultado obtenido de HRTEM para  $M-[Tb(NO_3)_3L_{4ester}]$ .



Se ha realizado la medida de EDX-STEM a lo largo de un segmento con objetivo de determinar la variación de presencia de terbio en éste (figura 2.44). Como cabe esperar, en la zona de mayor densidad (color blanco) aumenta la presencia de terbio. Sin embargo, la variación de éste a lo largo de dicho segmento indicado en color naranja no es tan acusada.



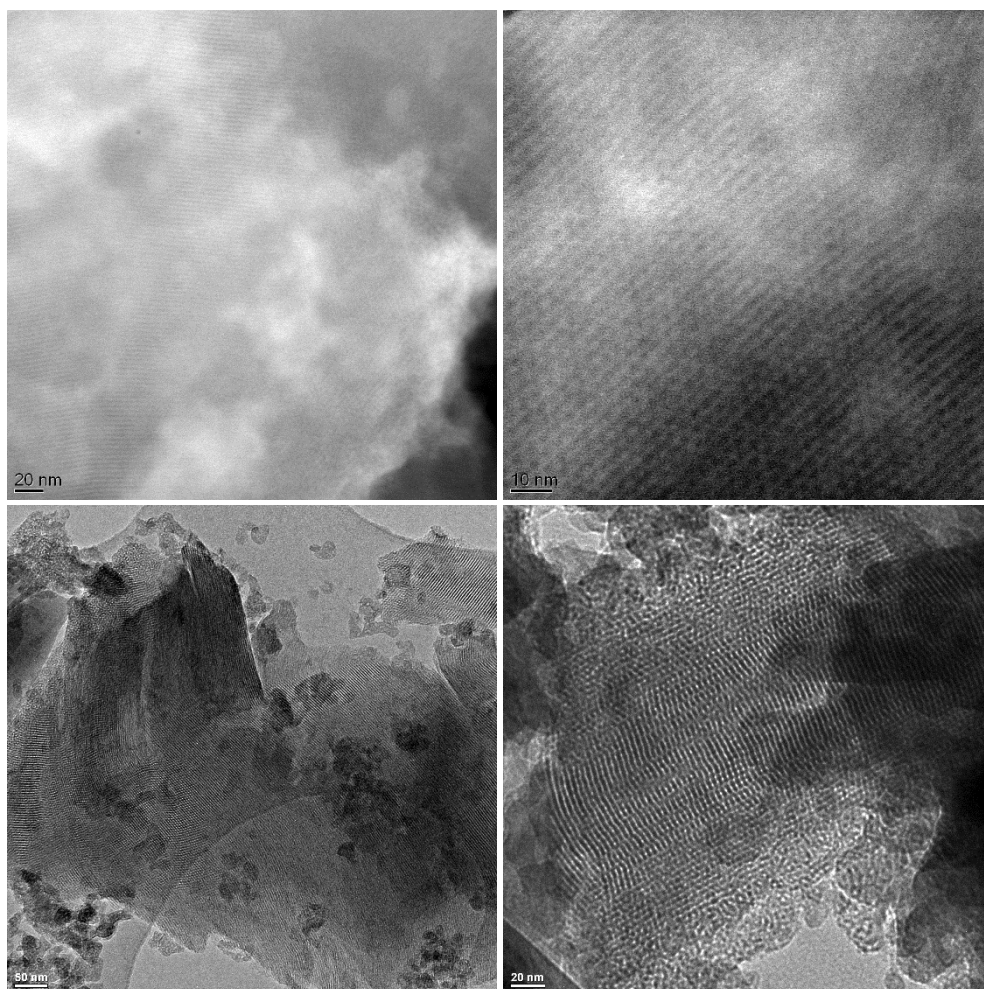
**Figura 2.44.** Resultado obtenido de EDX-STEM para M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>4</sub>ester] a lo largo de un segmento. Presenta: **a)** la imagen obtenida por STEM con el segmento donde se ha realizado el análisis EDX indicado de color naranja, **b)** el gráfico que indica la variación de densidad observada por STEM a lo largo del segmento, **c)** gráfico que representa la variación de la presencia de silicio y terbio en el segmento y **d)** el gráfico del análisis EDX en el punto medio del segmento indicado con una cruz roja.



Al igual que en los casos anteriores se logra observar la estructura porosa de la matriz tanto por STEM como HRTEM (figura 2.45).

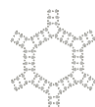


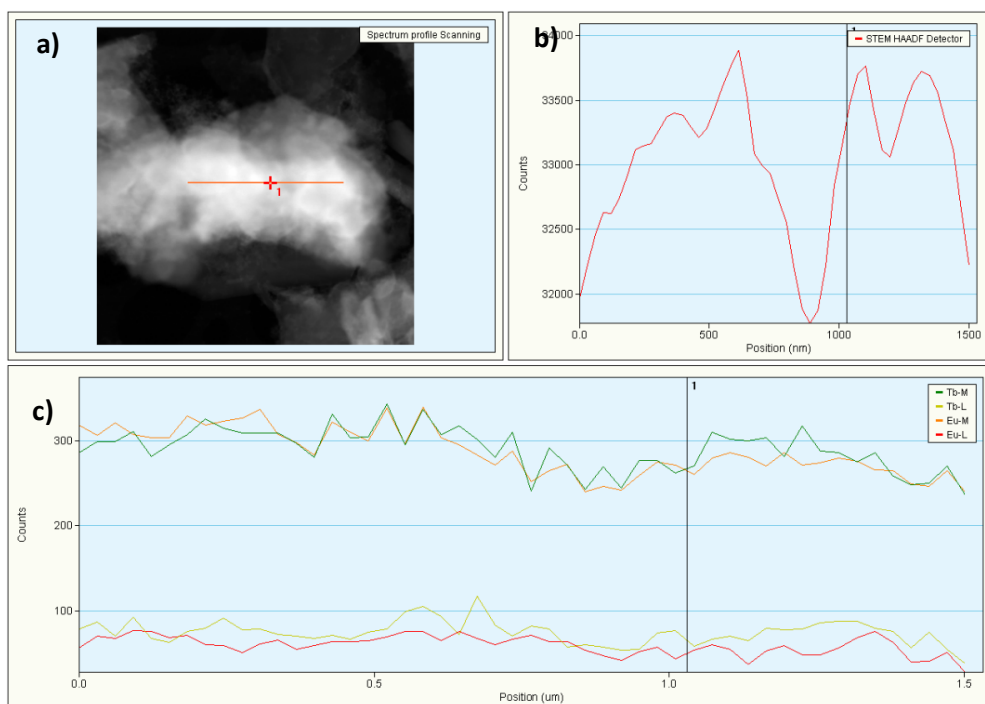




**Figura 2.45.** Conjunto de imágenes obtenidas por STEM (las dos imágenes superiores) y HRTEM (las dos imágenes inferiores) para  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T4ester}]$ .

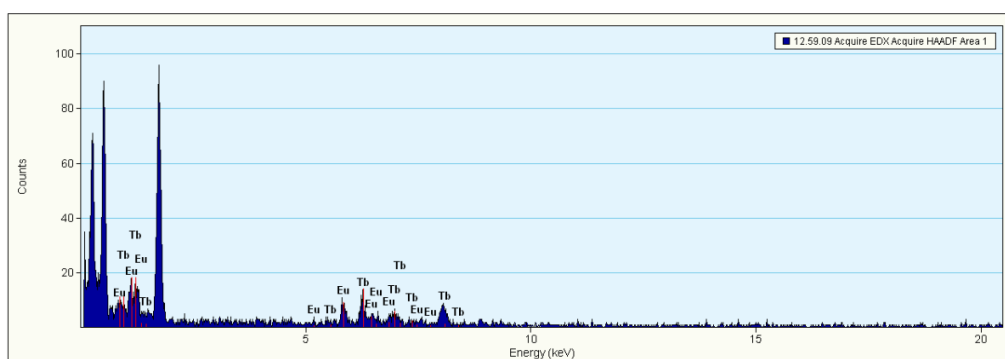
Al realizar el análisis de EDX se observa que la proporción de europio y terbio es prácticamente equivalente a lo largo del segmento medido (figura 2.46).





**Figura 2.46.** Resultado obtenido de EDX-STEM para M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>4</sub>ester] a lo largo de un segmento. Presenta: **a)** la imagen obtenida por STEM con el segmento donde se ha realizado el análisis EDX indicado de color naranja, **b)** el gráfico que indica la variación de densidad observada por STEM a lo largo del segmento y **c)** el gráfico que representa la variación de la presencia de europio y terbio en el segmento.

En la figura 2.47 se presenta el gráfico obtenido por EDX de un área determinada del compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>4</sub>ester]. Como se puede observar el europio y el terbio se encuentran en las mismas proporciones, lo cual nos hace pensar que los complejos metálicos se encuentran repartidos de forma homogénea en la matriz.



**Figura 2.47.** Gráfico obtenido por EDX-STEM para M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>4</sub>ester].

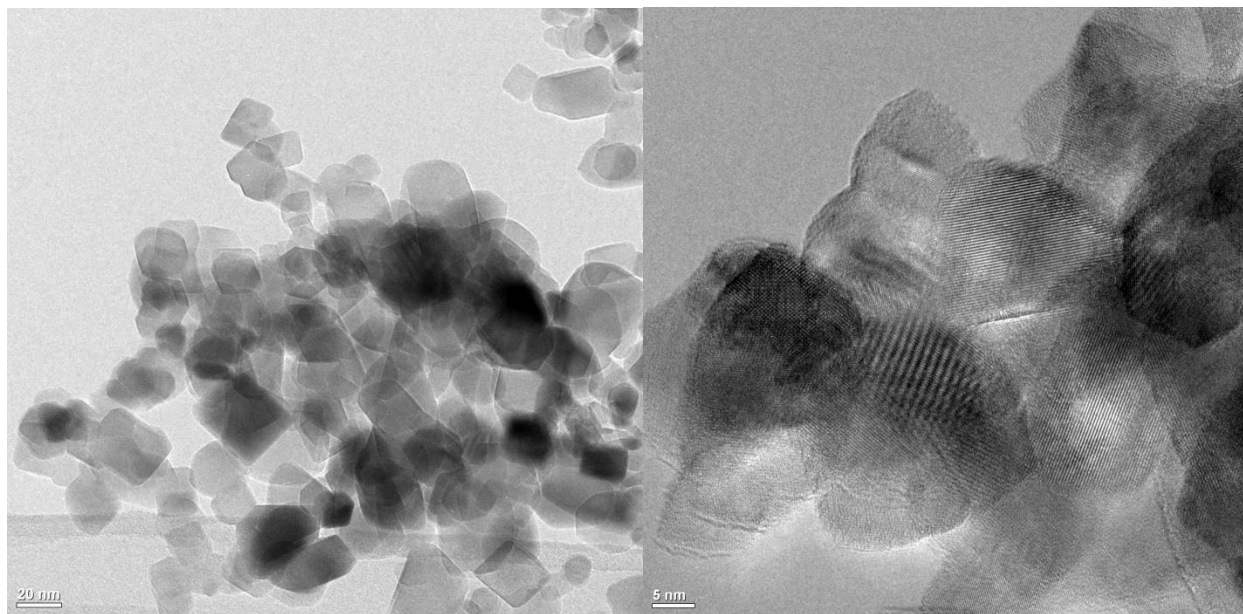
Los resultados obtenidos han sido satisfactorios ya que los compuestos analizados presentan aparentemente buena homogeneidad. No obstante, la resolución del equipo no nos ha permitido determinar si los complejos se encuentran anclados en la superficie o los huecos de la matriz. Se debe recordar que las cantidades empleadas de complejo lantánido son relativamente pequeñas, la matriz se encuentra dopada con lantánido entorno a un 7% en peso que corresponde a un 3% en moles aproximadamente. Siendo el límite de detección del equipo del 2 al 3% en peso.





*TiO<sub>2</sub>.*

El TiO<sub>2</sub> presenta estructura cristalina, como se puede observar en las imágenes obtenidas por TEM de la figura 2.48. En base a las distancias calculadas entre los planos cristalinos, da la sensación de que se puede tratar del TiO<sub>2</sub> en su forma cristalina anatasa. No obstante, cabe la posibilidad de que también sea rutilo, por lo que con los valores obtenidos no podemos saber con certeza si se trata de anatasa, rutilo o una mezcla de ambos. Para ello deberíamos de calcular las distancias de un mayor número de planos.

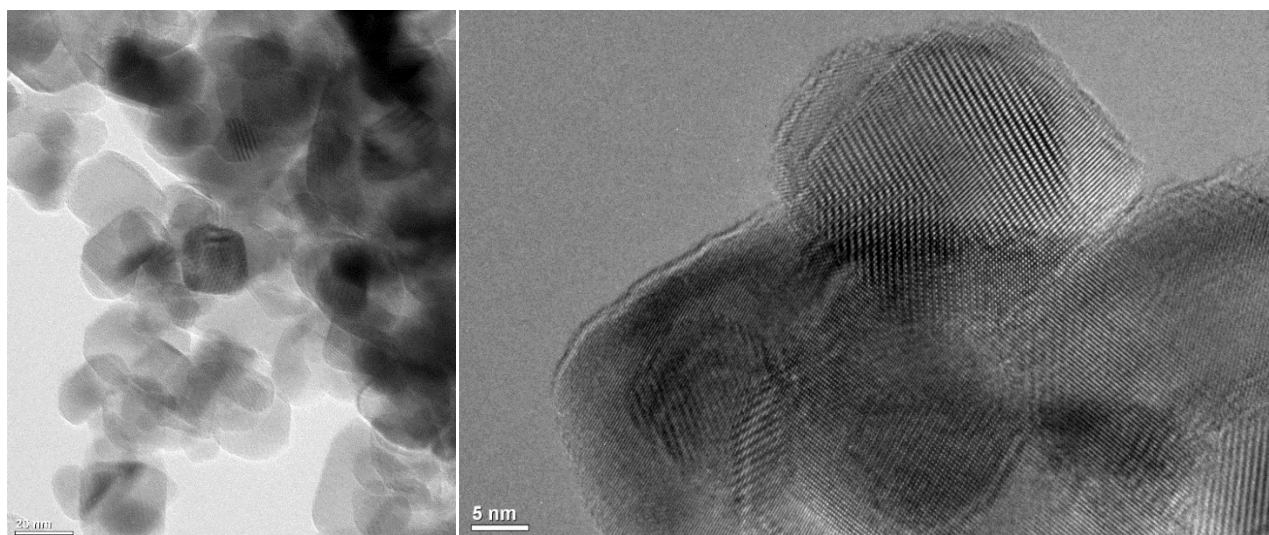


**Figura 2.48.** Imágenes de TiO<sub>2</sub> obtenidas por TEM.

*T-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] y T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>].*

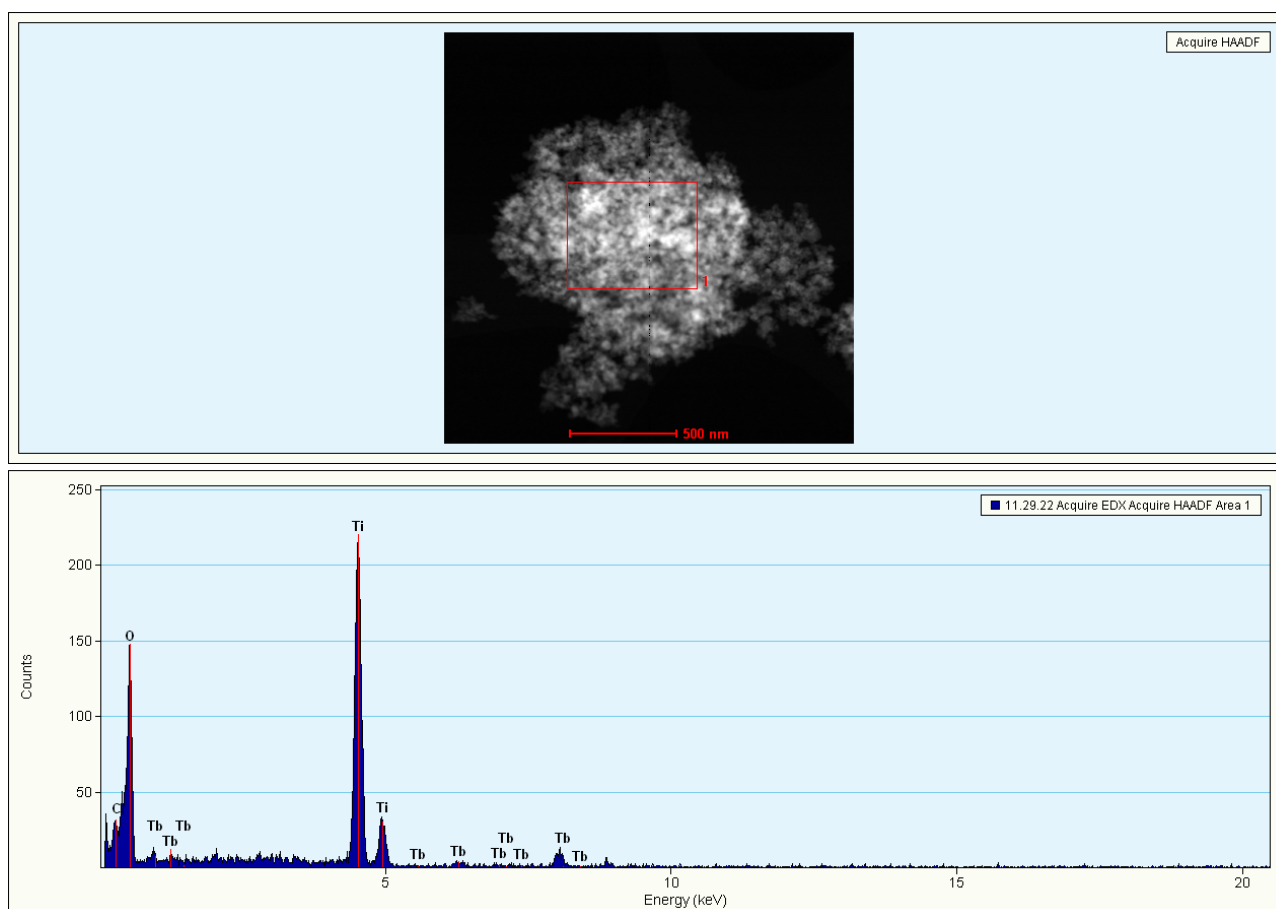
El TiO<sub>2</sub> se encuentra dopado con lantánido entorno a un 5% en peso que, al igual que para la MCM-41, corresponde entorno al 3% en moles. Los resultados obtenidos para T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] y T-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] indican que ambos lantánidos se encuentran repartidos uniformemente en la matriz y no se observan cambios estructurales para ninguno de los dos casos. Como ejemplo, en la figura 2.49 se presentan imágenes obtenidas por TEM para la matriz dopada con el complejo de terbio, presentando un aspecto idéntico al observado en TiO<sub>2</sub>.





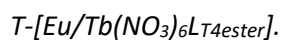
**Figura 2.49.** Imágenes de T-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LT<sub>4</sub>ester] obtenidas por TEM.

Como se puede observar en la figura 2.50, el experimento de EDX STEM nos indica que la presencia del lantánido es pequeña, aunque se ha observado que es homogénea a lo largo de la muestra analizada.

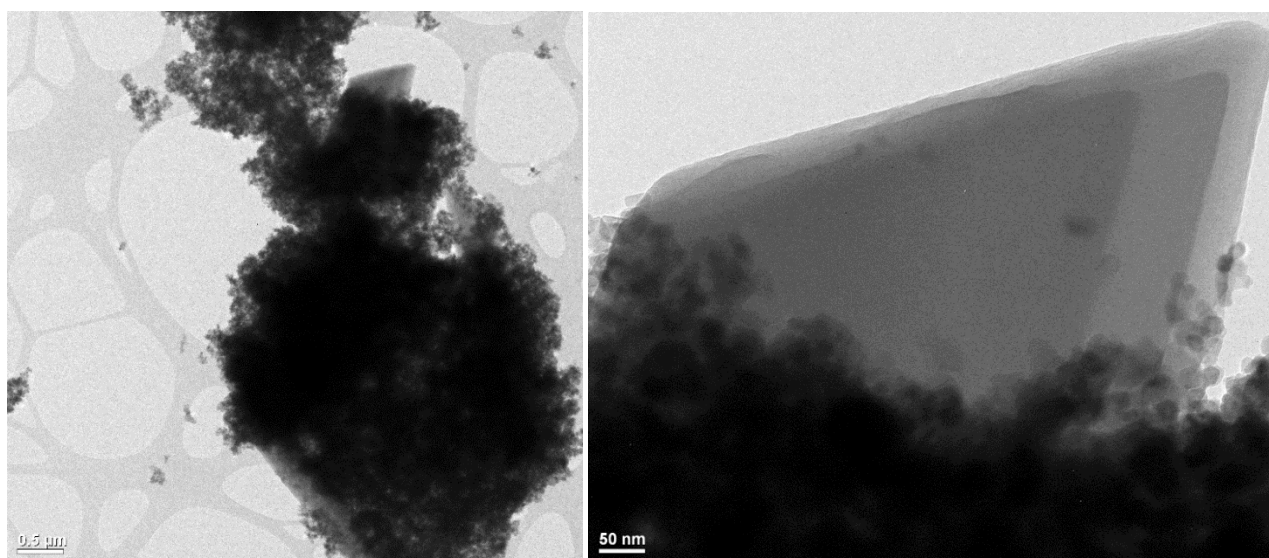


**Figura 2.50.** EDX STEM obtenido para T-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LT<sub>4</sub>ester].





No obstante, en  $T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T4ester}]$  se ha observado una gran placa amorfa, que en base a los resultados obtenidos de EDX STEM está formada, previsiblemente, por los complejos de lantánidos empleados, mientras que en las partículas de  $TiO_2$  la presencia de lantánido es prácticamente nula. Es decir, en este caso no se ha logrado el reparto homogéneo de los complejos, lo que confirma lo observado en algunos casos bajo la lámpara UV para ciertos compuestos de  $TiO_2$  dopado, donde la emisión no parecía ser homogénea en todo el material. En las imágenes TEM de la figura 2.51 se puede observar claramente la placa amorfa anteriormente comentada con las partículas de  $TiO_2$  repartidas encima y que, observada de cerca, presenta aparentemente tres láminas superpuestas.



**Figura 2.51.** Imágenes TEM obtenidas para  $T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T4ester}]$  50/50%.

#### 2.4.7. Estudios de Lixiviación.

Una forma de comprobar que los complejos se han anclado satisfactoriamente a la matriz es realizando una prueba de lixiviación. Consiste en lavar la matriz dopada y analizar las aguas resultantes en busca de complejo lantánido que se haya podido disolver en el disolvente empleado. El ligando debe de ser soluble en el eluyente seleccionado, por lo que ésta prueba no se va a realizar en los materiales dopados con derivados de  $L_{TAMPS}$ .

Como disolvente de elución se ha seleccionado el etanol por ser el empleado en la síntesis de las matrices dopadas. Esta prueba se ha realizado para todos los complejos derivados del ligando  $L_{T3OH}$  y  $L_{T4ester}$  anclados tanto en MCM-41 como  $TiO_2$ .

Todos los compuestos que presentan el ligando  $L_{T3OH}$  han sido lavados tres veces con etanol. Tras el primer lavado, se observa la elución de todos los complejos con ligandos nitrato y  $[EuCl_3L_{T3OH}]$  cuando está anclado en MCM-41. En el segundo lavado tan solo se ha observado señal del ligando y en el tercer tratamiento ya no se han observado pérdidas de compuesto. Aunque algo mermadas, el sólido final sigue presentando propiedades luminiscentes, por lo tanto, parte de los complejos se quedan retenidos.



Los compuestos dopados con derivados de  $L_{T4\text{ester}}$  no presentan elución de los complejos tras ser lavados con etanol. Se decide probar un segundo lavado, pero en esta ocasión con acetona. Como resultado se observa una leve pérdida del complejo  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 L_{T4\text{ester}}]$  anclado en la MCM-41.

Además, se han estudiado los compuestos  $M\text{-}[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6 L_{T4\text{OH}}]$  y  $M\text{-}[\text{Eu/TbCl}_6 L_{T4\text{OH}}]$ . Tras dos lavados en etanol, no se han observado la elución de los complejos. No obstante, esto puede ser debido a la baja solubilidad que presentan los derivados de  $L_{T4\text{OH}}$ , siendo en etanol donde presentan mayor solubilidad de los disolventes probados.

Debido a que las matrices se encuentran dopadas en proporciones muy pequeñas, para poder cuantificar la cantidad de complejo eluido se debería de emplear cantidades relativamente grandes de compuesto dopado. Es por ello que, para determinar de forma cualitativa dicha elución, se opta por analizar la disolución resultante por espectrometría de masas.

### 2.5. Obtención de geles/xerogeles.

Una alternativa para la obtención de materiales dopados con complejos de lantánidos con base silíceo es la formación de xerogeles. La ventaja que presentan es que al realizarse mediante el proceso sol-gel existe una mayor versatilidad en cuanto a las posibles aplicaciones. Esto se debe a que cabe la posibilidad de manipular el compuesto durante el proceso de formación y dar lugar a recubrimientos con películas transparentes o incluso fibras. Esto se puede realizar principalmente cuando se encuentran en la fase *sol* o cuando se encuentra en el *punto de gel*. Debemos tener en cuenta que el proceso de formación de un gel está en continua evolución, pasamos de una disolución a la formación de un sol y este se va volviendo más viscoso hasta transformarse en un gel. Este punto en el que pasa de ser un líquido viscoso a un gel elástico se le conoce con el nombre de *punto de gel*. Una vez se obtiene el gel éste puede secarse de forma gradual dando un xerogel o bien a la temperatura supercrítica dando un aerogel. La principal diferencia radica en que en un xerogel el sistema colapsa lentamente dando un sólido compacto poco poroso. Mientras que el aerogel al ser calentado a la temperatura supercrítica del disolvente éste se evapora de forma inmediata dando como resultado un sólido muy poroso.

Nuestra principal motivación fue la posibilidad de ser aplicados en placas solares para aumentar la eficiencia de estas. La idea es la adición de una capa transparente dopada con un complejo lantánido que absorba en la región UV del espectro, donde las celdas solares son poco eficientes, y emitir a longitudes de onda aprovechables para las celdas solares, en nuestro caso en el espectro visible. Hay que destacar que existen dos formas de incorporar películas dopadas en una celda solar, pueden encontrarse en la parte superior o inferior. Si se encuentran en la parte superior del dispositivo es importante que sean películas incoloras y transparentes ya que de esta forma no interfieren con el resto de longitudes de onda empleadas por las placas solares. Si se encuentran en la parte inferior pueden ser opacas ya que lo que aprovecharán serán las longitudes de onda residuales que hayan traspasado el resto de las capas. El proceso sol-gel nos ofrece la posibilidad de moldear el material final a nuestras necesidades.

Teniendo en mente esos objetivos nos centramos en la obtención de xerogeles con propiedades luminiscentes con la idea de poder emplearlos como películas o recubrimientos transparentes. Sin embargo, los resultados aquí presentados se encuentran en su fase inicial y no se ha llegado a probar la formación de dichas películas.

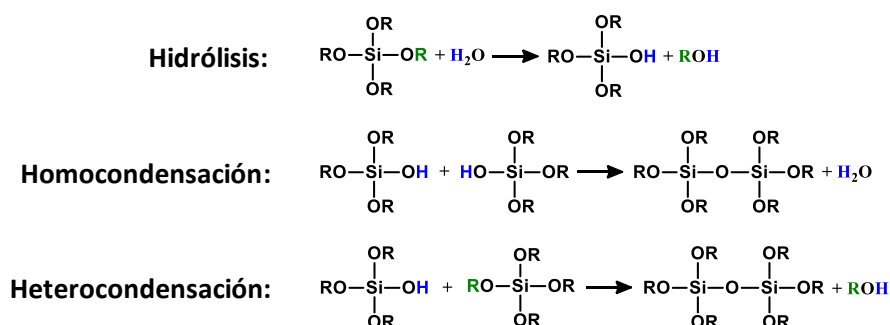




### 2.5.1. Síntesis de geles.

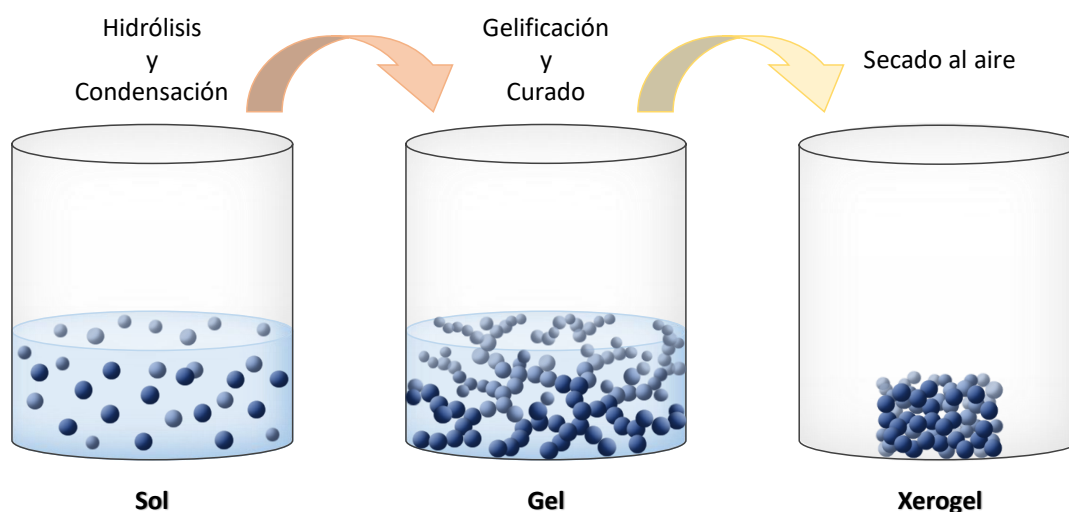
Como se ha mencionado en la introducción, el proceso sol-gel sufre cambios constantemente, se podría decir que está “vivo”. Por tanto, es especialmente importante ser muy precisos y meticulosos ya que la reproducibilidad de los geles depende de ello. Sin embargo, esto no impide su utilización en la industria como por ejemplo la fabricación del absorbente *silica-gel* empleado como deshumidificador.

En la figura 2.52 se presenta simplificado las reacciones que tienen lugar en el proceso de formación sol-gel. La hidrólisis será la reacción inicial del proceso seguida de la condensación, que implica la formación del enlace Si-O-Si.



**Figura 2.52.** Esquema de las reacciones del proceso de formación sol-gel. Etapa de hidrólisis y policondensación.

Siempre se sigue el mismo esquema de reacción (figura 2.53).<sup>126</sup> Se añade TEOS, etanol y agua en las proporciones 1:4.75:5.5 respectivamente. En primer lugar, se disuelve el complejo lantánido en EtOH, se añade TEOS gota a gota y por último se adiciona agua destilada y se ajusta el pH de la disolución en caso necesario. Se deja dicha mezcla en reposo, tapada, durante un tiempo determinado en una estufa a 60 °C. Este periodo recibe el nombre de *digestión* y comprende las etapas de hidrólisis, condensación y gelificación. Una vez formado el gel, se añaden unos mililitros de EtOH en la superficie de este y se deja *curando* una semana. Una vez transcurrido este tiempo, se deja secar al aire, dando como resultado final un xerogel con propiedades luminiscentes.



**Figura 2.53.** Fases del proceso sol-gel.



El proceso sol-gel se ve especialmente afectado por las proporciones empleadas de los reactivos, la temperatura y el pH. Por ejemplo, se observan diferencias en el tamaño de poro entre un xerogel obtenido a pH básico o ácido dando lugar a xerogeles principalmente mesoporosos o microporosos respectivamente. Esto se debe a que la etapa de la hidrólisis se ve favorecida en los procesos con catalizador ácido. Se puede considerar que prácticamente la totalidad de las especies han sido hidrolizadas antes de empezar la primera etapa de condensación. Ésta última se ve favorecida entre especies poco condensadas, lo que da lugar a un crecimiento de las cadenas en forma linear y poco ramificada. Mientras que al emplear un catalizador básico la hidrólisis será la etapa limitante, dando como resultado una mayor formación de nodos en la condensación. Esto se debe a que en esta situación la etapa de condensación se ve favorecida en las especies más condensadas lo que explica la mayor formación de ramificaciones.

En la literatura empleada se ajusta el pH a 4.5 una vez adicionados los reactivos con una disolución diluida de HCl.<sup>126</sup> Puesto que los complejos de lantánidos tienen carácter ácido, en la mayoría de los casos el pH debe ajustarse con una disolución diluida de NH<sub>3</sub>. Se debe de tener en cuenta que la adición de disolución de NH<sub>3</sub> o HCl no solo sirve para la regulación del pH sino que actúan como catalizador. Sin embargo, en nuestro caso los resultados obtenidos para los geles de referencia (no dopados) son aparentemente mejores al no realizar este ajuste de pH.

Para confirmar que las propiedades luminiscentes de los xerogeles son mejores con la presencia del ligando antena se preparan los geles con las sales de lantánido (Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, EuCl<sub>3</sub>, TbCl<sub>3</sub> y EuF<sub>3</sub>). Se obtiene como resultado xerogeles incoloros y transparentes (figura 2.54), salvo EuF<sub>3</sub> que no llegó a gelificar. Sin embargo, sus propiedades luminiscentes no son apreciables bajo la lámpara UV debido a que precisan de un láser para lograr poblar el estado excitado de los lantánidos sin la ayuda de un ligando antena.



**Figura 2.54.** Fotografías de los xerogeles dopados con a) Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, b) Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, c) EuCl<sub>3</sub> and d) TbCl<sub>3</sub>.

Se plantean dos vías de obtención de xerogeles dopados: a) emplear complejos de lantánidos con un ligando que presente grupos terminales de -OH o -OMe para que pueda formar parte de la red polimérica, es decir intervenir en los procesos de hidrólisis y condensación y b) emplear complejos solubles en el medio de reacción (EtOH) para favorecer una distribución homogénea de éstos en el gel. En la tabla 2.3 se presentan los resultados obtenidos para los xerogeles sintetizados. Como ya se ha comentado, se obtienen mejores resultados sin la adición de catalizador, sin embargo, se presentan dos xerogeles a los que se les añadió una disolución 0.1 M de NH<sub>3</sub> en el proceso de síntesis. En la parte superior de dicha tabla se presentan los xerogeles obtenidos con los complejos derivados de LT<sub>3</sub>OH y LT<sub>3</sub>ester. Estos ligandos tienen la característica de que cumplen los requisitos de ambas vías de síntesis planteadas. Son solubles en el medio de reacción además de presentar grupos terminales que pueden intervenir en el proceso de formación de geles. En la parte inferior aparecen los resultados obtenidos empleando el ligando LT<sub>Br</sub>, soluble en el medio de reacción que no formará parte de la red.



**Tabla 2.3.** Resultados de los xerogeles obtenidos.

Compuesto	*Concentración (mg/mL)	Aspecto	Color de Emisión ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ )
G-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]**	0.21	Traslúcido	Azul
G-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]**	0.28	Traslúcido	Azul
G-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]	0.16	Traslúcido	Azul
G-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]	0.06	Transparente	Azulado
G-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> ]	0.10	Transparente	Azul
G-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> ]	0.28	Transparente	Verde Amarillento
G-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> ]	0.48	Transparente	Azul
G-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> ]	0.15	Transparente	Azul
G-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ]	0.07	Transparente	Azul
G-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ]	0.07	Casi Transparente	Verde Intenso
G-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ]	0.22	Casi Transparente	Amarillo Verdoso
G-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ]	0.26	Transparente	Verde Amarillento

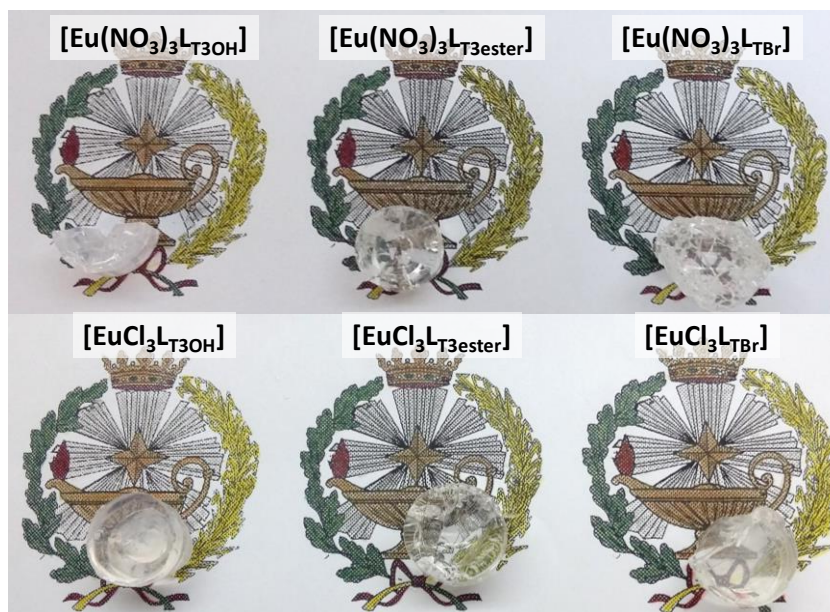
\* Concentración en EtOH del complejo lantánido empleado.

\*\*Compuestos cuyo pH ha sido ajustado con una disolución de NH<sub>3</sub> 0.1 M en el proceso sol-gel.

Sin embargo, hay que recordar que estos son resultados preliminares y las concentraciones empleadas han sido determinadas por la solubilidad de cada complejo. Como se puede observar en la tabla superior, los resultados son aparentemente mejores para los compuestos dopados con L<sub>TBr</sub>, tanto en propiedades luminiscentes como en el aspecto final del xerogel. Una posible explicación puede ser que cuando los ligandos entran a formar parte de la red el efecto antena que presentan se vea afectado. Para determinar hasta qué punto esto último es cierto, habría que realizar un estudio de cómo afecta la variación de concentración.

En la figura 2.55 se presentan las fotografías realizadas de todos los xerogeles dopados con complejos de europio obtenidos. Como se puede observar, y como se ha mencionado en la tabla anterior, los obtenidos con derivados de L<sub>T3OH</sub> son los que presentan un aspecto traslúcido, mientras que el resto son más transparentes. Las grietas y fracturas observadas son probablemente debidas a cambios de temperatura durante el proceso de secado al aire.





**Figura 2.55.** Fotografías de los xerogeles dopado con complejos de europio(III).

Con este objetivo en mente se han realizado pruebas adicionales a mayores concentraciones con los ligandos  $L_{T4OH}$  y  $L_{TAMPS}$  ya que estos pueden reaccionar con la red, pero no son especialmente solubles. Se ha observado que se pueden obtener xerogeles con buenas propiedades luminiscentes para los derivados de  $L_{TAMPS}$ , especialmente el obtenido con  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ , sin embargo no son completamente transparentes. Es decir, cuando el ligando puede intervenir en las reacciones de hidrólisis y condensación, no es necesario llegar a disolver el complejo, sin embargo, un exceso dará lugar a la aparición de precipitado en el xerogel.

También se han probado como compuestos solubles en etanol las sales de lantánidos con cadenas alifáticas  $[Eu(\text{etilhexanoato})_4]K$ ,  $[Tb(\text{etilhexanoato})_4]K$ ,  $[Eu(\text{neodecanoato})_4]K$  y  $[Tb(\text{neodecanoato})_4]K$ . Estos se han sintetizado según lo descrito en trabajos anteriores del grupo.<sup>53</sup> Al tratar de formar estos geles dopados, el pH obtenido al término de la adición de los reactivos es básico. Para comparar los resultados con el resto de los geles obtenidos se decidió no adicionar disolución de HCl para ajustar el pH pero en estos casos no se observó la formación del gel esperado.

### 2.5.2. Espectroscopia IR.

En este caso se observa que todos los xerogeles presentan las mismas señales que son las debidas a la red de  $SiO_2$ . En torno a  $1050\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda debida a la vibración asimétrica de Si-O-Si,  $790\text{ cm}^{-1}$  aparece la vibración simétrica Si-O y a  $427\text{ cm}^{-1}$  la debida a la vibración de deformación Si-O-Si. Estas señales son muy parecidas a las señaladas en la literatura.<sup>126</sup> No obstante, no se observan señales propias de las feniliterpiridinas empleadas.





## 2.6. Estudios de Termogravimetría.

Se ha empleado esta técnica para determinar la estabilidad térmica tanto de nuestros complejos como los nuevos materiales obtenidos de matrices dopadas y comparar su comportamiento.

El ligando  $L_{T3OH}$  presenta una primera descomposición a 251 °C que podría corresponder con la pérdida de su grupo OH. A 380 °C se produce la pérdida del grupo fenilo quedando por tanto la terpiridina. A 605 °C se produce una nueva descomposición del producto resultante hasta quedar un pequeño residuo del 5% que suponemos que es carbono. El ligando  $L_{T4OH}$  presenta un comportamiento distinto, en este caso el ligando funde, con descomposición prácticamente completa a 298 °C, quedando al final un residuo que supone prácticamente el 25% del material de partida. El ligando  $L_{T4ester}$  tiene un comportamiento similar a  $L_{T4OH}$ , funde con descomposición a 285 °C quedando un residuo carbonoso de aproximadamente el 10%.

Los complejos sintetizados en esta memoria presentan un comportamiento general en la termogravimetría que recuerda al observado para los ligandos. No se observan diferencias significativas en los complejos analizados en función del lantánido empleado. Todos ellos presentan una descomposición significativa sobre 350 °C y otra final alrededor de 650 °C, que no sólo corresponden con la descomposición del ligando orgánico, sino que a ella se suma la posible descomposición de los ligandos nitrato. Los residuos finales no se corresponden ni con el lantánido que presentan ni con el óxido correspondiente. Los porcentajes finales de producto resultante son incluso inferiores a estas suposiciones, lo que significa que parte del lantánido se pierde a estas altas temperaturas. En el caso de los complejos con ligandos cloro la interpretación es mucho más compleja que la comentada en los complejos con ligandos nitrato.

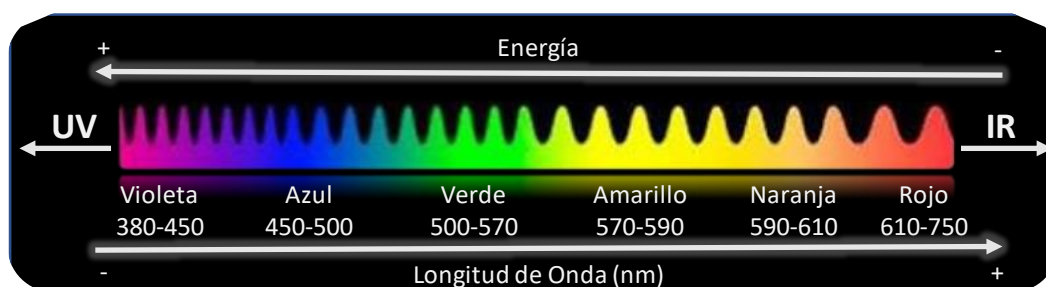
En la MCM-41 y el  $TiO_2$  lo que se observa es la pérdida paulatina de una pequeña proporción de peso, probablemente debida a la adsorción de humedad. Una vez soportados los complejos a la matriz, presentan en su mayoría un aspecto similar al de los complejos. En el caso concreto de  $M-[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$  se observa una descomposición algo más gradual aunque destacan las observadas nuevamente en torno a 350 y 650 °C.

Por tanto, no se observa una mejoría aparente en cuanto a la estabilidad térmica de los complejos una vez anclados a la matriz.

## 2.7. Estudios de Luminiscencia.

Como ya se ha mencionado anteriormente, una de las motivaciones es la posibilidad de incorporar nuestros compuestos a celdas solares en un futuro con el propósito de ampliar el rango del espectro aprovechable por las placas solares. Para ello lo que se busca es que el compuesto absorba en el rango UV, ya que las celdas fotovoltaicas no son muy eficientes en este rango, y emita en el rango visible (figura 2.55). Esta característica se da en prácticamente todos los compuestos sintetizados. Sin embargo, tan solo los derivados de  $L_{T4OH}$ ,  $L_{T3OH}$ ,  $L_{T4ester}$ ,  $L_{T3ester}$  y  $L_{TAMPS}$  tienen grupos funcionales que les permiten su anclaje a los materiales empleados en esta memoria.





**Figura 2.55.** Espectro visible con los valores aproximados de longitud de onda en nm, que corresponde a cada intervalo de colores.

La principal característica de las propiedades luminiscentes de los lantánidos es que sus propiedades luminiscentes son inherentes al ion lantánido. Debido a que las transiciones propias de los lantánidos están prohibidas por las reglas de Laporte sus coeficientes de absorción molar son generalmente menores de  $10 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Por lo que es necesario la incorporación de un sensibilizador que facilite la transferencia de energía al estado excitado del lantánido, un ligando antena. El ligando será quien absorba la energía, en este caso en forma de radiación electromagnética, y gracias a la presencia de un metal pesado pase de su estado singlete excitado a su estado triplete excitado por un cruce intersistema (ISC). Si la energía del estado triplete del ligando es la adecuada para transferirla al estado excitado del ion metálico tendrá lugar la transferencia de carga del ligando al metal (LMCT). Como resultado se observa la emisión debida al ion lantánido. En caso contrario sólo se observará la emisión de los iones metálicos si son excitado con un láser en la longitud de onda específica de excitación del lantánido.<sup>19</sup>

La información que se obtiene de los estudios de luminiscencia de un complejo metálico y materiales dopados es muy variada:

- *La eficacia del ligando antena.* Si el sensibilizador empleado es el adecuado, los espectros de emisión que obtendremos serán los correspondientes a las transiciones f-f del ion lantánido. Si por el contrario el ligando antena no es efectivo se verá tanto la emisión del ligando como la debida al lantánido.
- *La influencia de la matriz empleada.* Si la matriz interfiere en la transferencia de energía del ligando al metal, si ésta se interrumpe, las propiedades luminiscentes del ion lantánido se pueden ver mermadas. Sin embargo, si la matriz le confiere una mayor rigidez al sistema, disminuyendo así la desactivación por procesos no radiativos de vibración, se favorecerán los procesos de emisión que se verá reflejado en el aumento de la intensidad de estos y por tanto su eficacia.
- *La influencia del entorno más inmediato del ion metálico.* Especialmente en el caso de la emisión de  $\text{Eu}^{3+}$  se puede obtener información acerca de la estructura cristalina, simetría del complejo, la covalencia de los ligandos y si existe más de una especie presente.
- *Transferencia de energía entre iones metálicos.* Analizando los espectros de excitación se puede determinar si se produce transferencia de energía de un ion metálico a otro. Por ejemplo, en un compuesto mixto de europio y terbio, si en el espectro de excitación del  $\text{Eu}^{3+}$  aparecen bandas propias de  $\text{Tb}^{3+}$  sería un claro indicio de que existe transferencia de energía del ion de terbio al de europio.

A pesar de presentar siempre sus bandas características correspondientes a las transiciones f-f cual huella dactilar, la emisión de los iones lantánido puede verse afectada por modificaciones del entorno más



cercano al metal. Esto se ve especialmente reflejado en el caso del europio(III). En la tabla 2.4 se presentan las transiciones típicas observadas para el ion de europio y sus valores correspondientes aproximados de longitud de onda. Las bandas de emisión f-f propias del  $\text{Eu}^{3+}$  son las debidas a las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0-6$ ) siendo las de  $J = 0-4$  la que generalmente componen los espectros de emisión.

**Tabla 2.4.** Transiciones f-f de  $\text{Eu}^{3+}$  y el valor aproximado de sus correspondientes longitudes de onda. Su nivel de energía de emisión es el  $^5\text{D}_0$  y su estado fundamental  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0-6$ ).

Transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$
Longitud de onda (nm)	580	590	616	650	700	750	820

La información que se puede extraer de estas transiciones de europio(III) es:<sup>77</sup>

- $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  es la banda más energética y se asocia siempre a una sola banda estrecha. Su desdoblamiento implica entornos químicos distintos en la muestra, la presencia de dos especies. Además, al comparar complejos distintos si se observa desplazamiento de esta banda de emisión hacia el azul indica que ese complejo tiene mayor número de coordinación.
- $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  corresponde a la emisión orientada por dipolo magnético, transición prácticamente independiente del ligando. Sin embargo, al comparar sistemas diferentes que contengan  $\text{Eu}^{3+}$  a mayor ratio de intensidad  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  indica un aumento del campo ligando. Esta emisión se ve favorecida en un entorno simétrico, a mayor simetría del complejo mayor intensidad de emisión.
- $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  es hipersensible a la covalencia y fuerza del campo ligando. El más mínimo cambio en el microentorno del ion afectará a esta transición.
- $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  al igual que  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  es sensible a la simetría, por ende, a mayor intensidad de emisión de esta transición mayor simetría presentará el complejo.

Los principales iones lantánidos que presentan emisión en el rango visible son europio, terbio, samario y disprosio. Sin embargo, en nuestro caso no se llegan a observar las bandas de emisión del Dy y muy ligeramente las del Sm. Esto que en un principio nos puede llamar la atención, ya que el samario presenta muchas similitudes con el europio, tiene fácil explicación. Sus bandas de emisión y gap de energía, entre el estado fundamental y el estado excitado emisor, son muy similares a las del europio. No obstante, presenta un mayor número de niveles de energía en ese gap y por tanto su emisión puede desactivarse con mayor facilidad por procesos no radiativos, como pueden ser vibraciones del ligando o moléculas de disolvente. Además, se comprueba para todos los casos que a temperatura ambiente el Eu será el más eficiente mientras que el Tb lo será fundamentalmente a baja temperatura. El resto de los lantánidos empleados no presentan propiedades luminiscentes con estos ligandos ni tras ser anclados.

El gadolinio (Gd) es el lantánido que presenta el estado excitado de mayor nivel de energía y por tanto mayor gap de energía ( $32100 \text{ cm}^{-1}$ ). Precisamente esto dificulta que se llegue a poblar su estado excitado ya que el estado triplete del ligando debería encontrarse por encima de éste, por tanto, es poco probable que emita. No obstante, esto que a priori puede parecer poco interesante nos permite estudiar el estado triplete excitado del ligando. El Gd como metal pesado favorece que se de ISC en el ligando, pero además al ser paramagnético facilita que el estado singlete y triplete se mezclen. En consecuencia, la fosforescencia del ligando se ve favorecida, es decir, se da la emisión desde el estado triplete de éste especialmente a baja temperatura.<sup>60</sup> Hay que tener en cuenta que también es posible observar la fluorescencia del ligando (emisión del estado singlete), sin embargo, ésta presenta valores de tiempo de



vida mucho menores que la fosforescencia. Es decir, se puede discernir ambas emisiones en función de sus tiempos de vida, y por tanto al medir el espectro de emisión a tiempos mayores la fluorescencia desaparecería para quedar simplemente la señal de fosforescencia.<sup>127</sup>

Todos los espectros que aquí se presentan han sido realizados en estado sólido.

### 2.7.1. Complejos metálicos con derivados de 4'-feniliterpiridina.

Basándonos en lo descrito anteriormente, se han sintetizado los complejos de gadolinio(III) de los ligandos, para así poder obtener información acerca del estado triplete excitado de los derivados de 4'-feniliterpiridina sintetizados. Como se ha mencionado en la introducción, en 1997 Latva *et al.* realizaron un estudio sobre la posible transferencia de energía que se puede dar del metal al ligando si el estado triplete de este último no es lo suficientemente elevado en energía.<sup>42</sup> Llegaron a la conclusión que un buen ligando antena para el ion de terbio debía tener su estado triplete al menos 1850 cm<sup>-1</sup> por encima del estado excitado emisor del metal. El de Tb<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>) se encuentra a 20408 cm<sup>-1</sup> por lo que el estado triplete debería de encontrarse al menos a 22258 cm<sup>-1</sup> para ser efectivo. Teniendo en cuenta que el estado excitado emisor del Eu<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>) se encuentra a 17241 cm<sup>-1</sup>, si el ligando es efectivo para el ion de terbio probablemente podrá actuar como ligando antena para el europio, aunque se perderá parte de su energía por procesos no radiativos. En la tabla 2.5 se presentan los valores que hemos obtenido para el estado triplete excitado de los ligandos y su comparación con los valores de mayor nivel emisor de los iones lantánidos empleados.

**Tabla 2.5.** Niveles de energía del estado triplete de los ligandos derivados de 4'-feniliterpiridinas y su comparación con el mayor estado excitado emisor de los iones metálicos empleados. Todos los datos vienen expresados en cm<sup>-1</sup>. Aparecen resaltados de color verde los casos en que el estado triplete excitado se encuentra a mayor nivel de energía que el estado emisor del ion lantánido, y en rojo los que no cumplen esta característica.

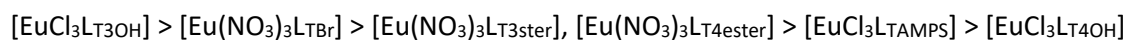
Energía del estado triplete excitado del ligando		Mayor estado excitado emisor para los iones lantánidos (Ln <sup>3+</sup> ).						
		<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> (Sm)	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> (Eu)	<sup>5</sup> D <sub>4</sub> (Tb)	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> (Dy)	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> (Er)	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> (Tm)	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> (Yb)
		17857	17241	20408	21053	18349	22222	10204
L <sub>T4OH</sub>	18198	341	957	-2210	-2855	-151	-4024	7994
L <sub>T3OH</sub>	19231	1374	1990	-1177	-1822	882	-2991	9027
L <sub>T4ester</sub>	20471	2614	3230	63	-582	2122	-1751	10267
L <sub>T3ester</sub>	20367	2510	3126	-41	-686	2018	-1855	10163
L <sub>TAMPS</sub>	19608	1751	2367	-800	-1445	1259	-2614	9404

Según los resultados presentados en la tabla superior, todos los ligandos serán buenos sensibilizadores para los iones de samario, europio e yterbio. En la práctica, los compuestos de samario brillan tenuemente, la emisión de yterbio, tulio, erbio y disprosio no se llega a observar en ningún caso, y prácticamente todos los compuestos de terbio brillan levemente a temperatura ambiente. Se debe de tener en cuenta que las bandas de los estados triplete excitado suelen ser anchas y los valores presentados en la tabla corresponden a su máximo.

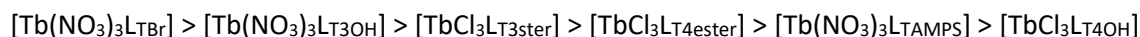
Al preparar los complejos de europio y terbio de los ligandos sintetizados se confirma que los complejos derivados de L<sub>T4OH</sub> en la práctica son los que presentan peores resultados. Los mejores resultados se obtienen con los ligandos cloro, especialmente el complejo de europio derivado de L<sub>T3OH</sub>,



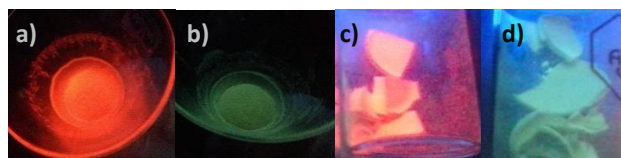
salvo los obtenidos con los ligandos  $L_{T4ester}$ ,  $L_{T3ester}$  y  $L_{TBr}$  cuyos complejos más luminiscentes serán los que presentan grupos nitrato. Como ya se ha comentado anteriormente, los complejos de europio siempre son más luminiscentes a temperatura ambiente que sus análogos de terbio, cuyo comportamiento frente a grupos nitrato o cloro suele ser inverso al del europio. El orden aproximado de mayor a menor luminiscencia observada a temperatura ambiente para los complejos de europio en función de los ligandos, seleccionando el mejor de cada familia, sería:



Mientras que para los complejos de terbio sería:



En la figura 2.56 se presentan las fotografías realizadas de los compuestos  $[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$ ,  $[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$ ,  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y  $[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  bajo la lámpara UV. Se confirma que  $L_{T4ester}$  es un buen ligando antena para ambos lantánidos, y como se puede observar, a pesar del valor obtenidos para el estado triplete excitado de  $L_{TAMPS}$ , se observa aparentemente emisión de terbio a temperatura ambiente.



**Figura 2.56.** Fotografías realizadas de los compuestos a)  $[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$ , b)  $[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$ , c)  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y d)  $[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  bajo la lámpara UV a 365 nm y a temperatura ambiente.

En la figura 2.57 se presentan las imágenes de los compuestos derivados de  $L_{T3OH}$  y la influencia de la temperatura en la intensidad de emisión, especialmente en el caso de los complejos de terbio. Como se puede observar claramente,  $[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$  pasa de prácticamente no emitir a temperatura ambiente a dar una emisión claramente verde a 77 K.

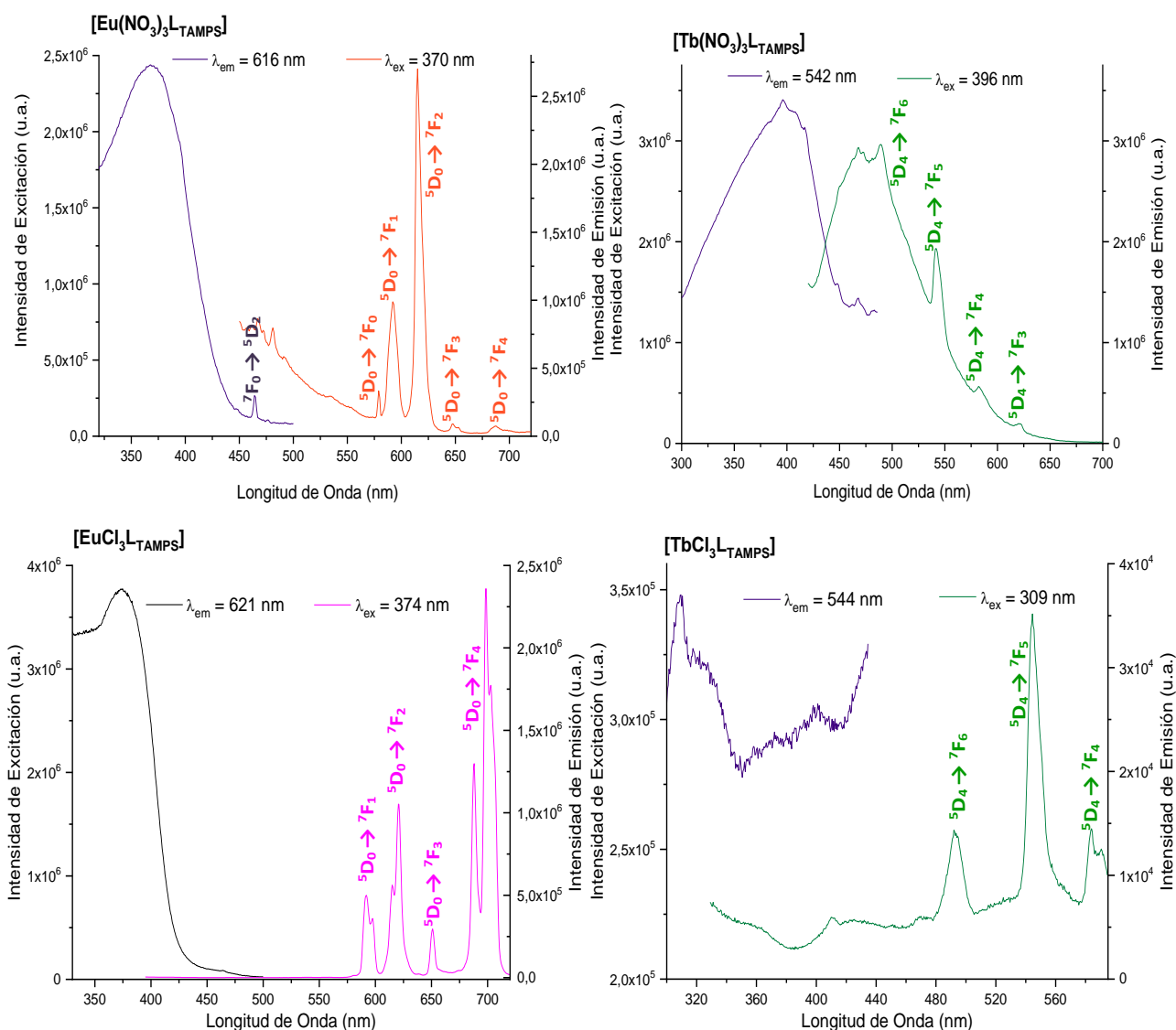


**Figura 2.57.** Imágenes de los compuestos bajo la lámpara UV: a temperatura ambiente (RT) a)  $[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$ , b)  $[TbCl_3L_{T3OH}]$ , c)  $[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$  y d)  $[EuCl_3L_{T3OH}]$ ; y a 77 K e)  $[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$  y f)  $[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$ .

A modo de ejemplo se van a presentar los espectros de luminiscencia obtenidos para algunos de los complejos con el ligando  $L_{TAMPS}$ . A pesar de los resultados indicados en la tabla 2.5 se ha seleccionado este ligando por su residuo de AMPS, éste le permite anclarse con mayor facilidad a las distintas matrices empleadas. En la figura 2.58 se presentan los gráficos obtenidos para  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ ,  $[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ ,  $[EuCl_3L_{TAMPS}]$  y  $[TbCl_3L_{TAMPS}]$ , a temperatura ambiente. Lo primero que llama la atención es que el contraíón empleado influye en el resultado.  $L_{TAMS}$  es mucho mejor ligando antena para los derivados con grupos cloro ya que no se observa la emisión del ligando en torno a 460 nm. Además, estos complejos presentan mayor



simetría ya que las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  y especialmente la  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  del europio son, proporcionalmente, mucho más intensas que en el complejo con los nitratos. Además, el predominio de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  para  $[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{TAMPS}}]$  indica que el entorno de coordinación del europio es altamente polarizable.<sup>73</sup> Los complejos de europio presentan en general mejores propiedades luminiscentes por lo mencionado anteriormente acerca del nivel de energía del estado triplete. Al realizar las medidas de los complejos de terbio a baja temperatura (77 K) se observa una notoria mejoría en la transferencia de energía del ligando al metal, hasta el punto de no observar la fluorescencia del ligando. Al disminuir la temperatura el sistema se vuelve más rígido, se minimizan las pérdidas por procesos no radiativos como es en este caso la posible transferencia de energía del terbio al ligando. Por otra parte, es posible que lo que ocurra sea que el tiempo de vida del ISC sea más lento que el de la fluorescencia del ligando y, por tanto, a pesar de darse la transferencia de energía ésta no será efectiva. Al enfriar el complejo, se favorece el ISC y por tanto la transferencia de energía será efectiva. Sin embargo, no tenemos pruebas que apoyen una u otra teoría, tan solo que observamos una desactivación de la emisión del ion de terbio (III) con la temperatura.



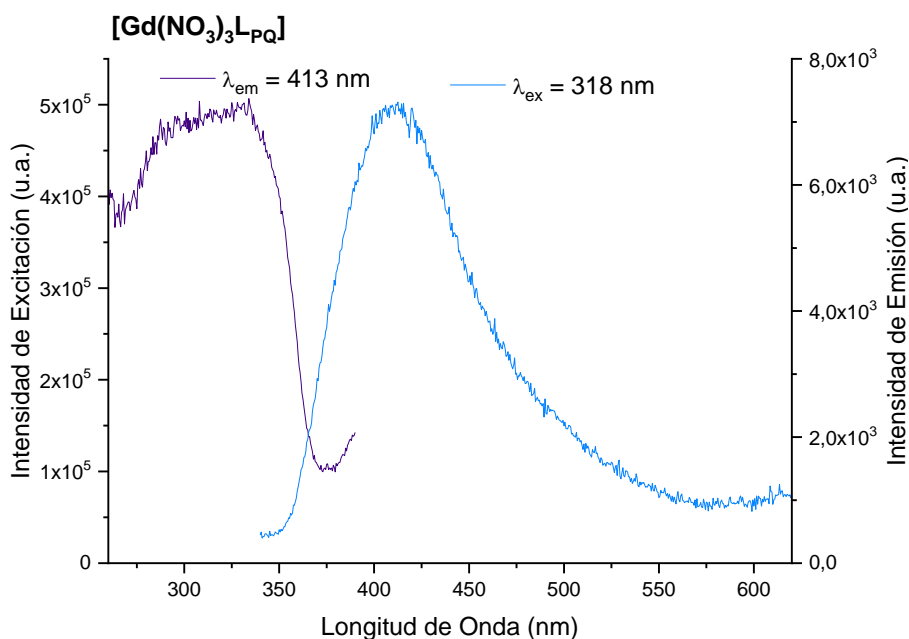
**Figura 2.58.** Espectros de excitación y emisión obtenidos para  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{TAMPS}}]$ ,  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{TAMPS}}]$ ,  $[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{TAMPS}}]$  y  $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{TAMPS}}]$  en estado sólido y a temperatura ambiente.



### 2.7.2. Complejos metálicos derivados de $L_{PQ}$ .

Mihorianu *et al.* describen las propiedades luminiscentes de complejos de lantánidos obtenidos con un ligando quelato con quinoleínas similar al que hemos empleado. Sus resultados indican que el ligando quelato presenta una banda de emisión ancha en torno a 380 y 440 nm debida al estado singlete excitado de éste (fluorescencia) mientras que la banda correspondiente al estado triplete (fosforescencia) aparece en torno a 500-550 nm.<sup>60</sup> Según sus resultados, dicho ligando será buen ligando antena para el europio(III) pero no terbio(III).

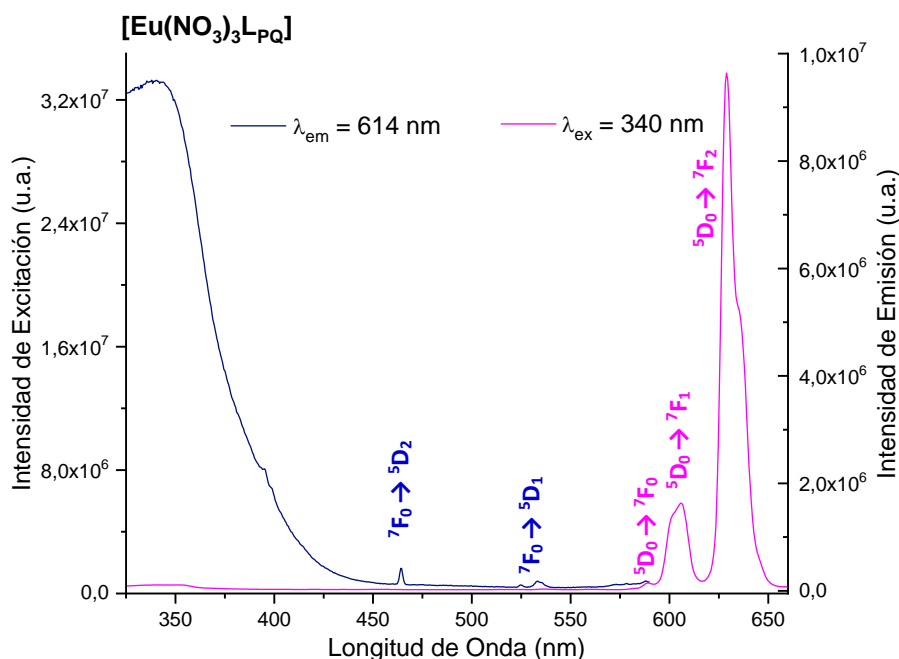
Para estudiar el nivel de energía del estado triplete de nuestro ligando se ha sintetizado el complejo de gadolinio(III). El espectro de luminiscencia del  $[Gd(NO_3)_3L_{PQ}]$ , como se puede observar en la figura 2.59, presenta la banda de emisión debida al estado triplete a 413 nm lo que corresponde a un nivel de energía de  $24213\text{ cm}^{-1}$ . Teniendo en cuenta que el nivel de emisión de europio(III)  $^5D_0$  se encuentra a  $17241\text{ cm}^{-1}$  y el de terbio(III)  $^5D_4$  a  $20408\text{ cm}^{-1}$ , se demuestra que el estado triplete excitado de éste es suficientemente elevado tanto para el ion de europio como para el ion de terbio. Cabe destacar que este es el único compuesto de gadolinio(III) que se ha podido medir a temperatura ambiente, observándose prácticamente el mismo resultado al realizar la medida a 77 K.



**Figura 2.59.** Gráfico que presenta el espectro obtenido de excitación (izquierda) y el de emisión (derecha) del complejo  $[Gd(NO_3)_3L_{PQ}]$  a temperatura ambiente.

El complejo  $[Eu(NO_3)_3L_{PQ}]$ , presenta la banda de excitación del ligando centrada en 350 nm y se aprecian levemente señales propias de excitación del europio(III). Sus bandas de emisión en este caso son algo más anchas que las de complejos anteriores, lo cual nos puede indicar que hay cierto cambio en el entorno más próximo al ion. No obstante, como se puede observar en la figura 2.60 tan solo presenta una banda debida a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ . Por otra parte, el aumento proporcional de la señal debida a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  respecto de la  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  indica una mayor influencia del campo del ligando y una mayor simetría en el complejo. En este caso tampoco se observa emisión debida al ligando por lo que se confirma que éste es un buen ligando antena para el  $Eu^{3+}$ .





**Figura 2.60.** Gráfico que presenta el espectro obtenido de excitación en negro (izquierda) y el de emisión en rosa (derecha) del complejo  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PQ}}]$  a temperatura ambiente. Se presentan además asignadas las transiciones conocidas.

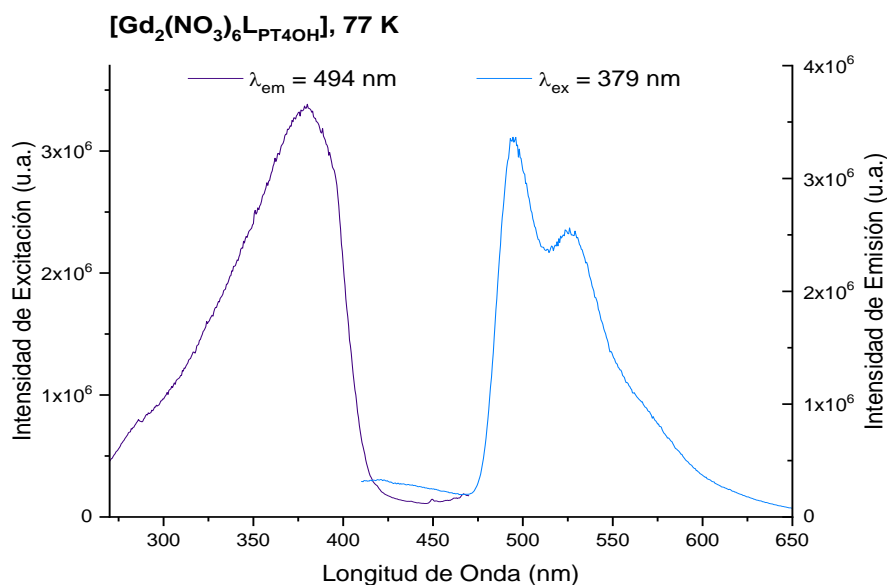
No obstante, su análogo de terbio no presenta emisión debida al terbio a temperatura ambiente lo que nos indica que la transferencia de carga no es efectiva. A pesar de obtener un valor suficientemente elevado para el nivel de energía del estado triplete excitado del ligando con los cálculos del complejo de Gd,  $\text{L}_{\text{PQ}}$  no da lugar a una transferencia de energía efectiva al estado excitado del  $\text{Tb}^{3+}$ . Sin embargo, a 77 K tampoco se observa emisión de terbio lo cual nos llama poderosamente la atención puesto que el ligando debería ser un buen sensibilizador incluso a temperatura ambiente.

### 2.7.3. Complejos metálicos derivados de $\text{L}_{\text{PT4OH}}$ .

Al igual que los casos anteriores para poder estudiar el estado triplete de este ligando se prepara el complejo  $[\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ . En este caso la emisión del estado triplete presenta su valor máximo en 494 nm y por tanto se encuentra a  $20243 \text{ cm}^{-1}$  (figura 2.61). En este caso este ligando podrá emplearse como ligando antena para el europio(III) ( $17241 \text{ cm}^{-1}$ ) pero se encuentra demasiado bajo para ser efectivo para el terbio(III) ( $20408 \text{ cm}^{-1}$ ).



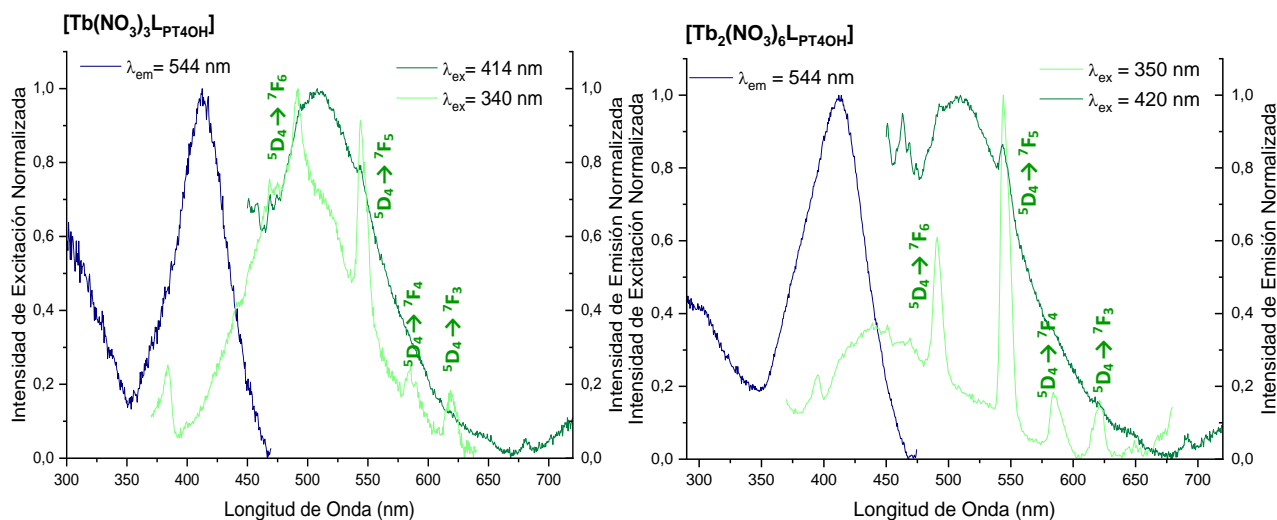




**Figura 2.61.** Gráfico que presenta el espectro obtenido de excitación (izquierda) y el de emisión (derecha) del complejo  $[\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_6\text{LPT4OH}]$  a 77 K.

Para los complejos de europio  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LPT4OH}]$  y  $[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_6\text{LPT4OH}]$  no se observan grandes diferencias entre sus espectros de emisión, siendo la señal a 616 nm la de mayor intensidad. Al medir ambos complejos en las mismas condiciones y comparar la intensidad de emisión de dicha transición ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) la del complejo  $[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_6\text{LPT4OH}]$  es prácticamente el doble de intensa.

$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LPT4OH}]$  y  $[\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_6\text{LPT4OH}]$  también presentan espectros similares (figura 2.62). Como se puede observar, a temperatura ambiente en ambos casos se observa claramente la fluorescencia del ligando en torno a 520 nm, lo que confirma que el nivel de energía del estado triplete no es suficientemente energético. No obstante, al realizar la medida del espectro de emisión, en función de la longitud de onda de excitación empleada, se pueden llegar a observar las señales propias del lantánido. Comparando ambos espectros de emisión se observa que claramente  $[\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_6\text{LPT4OH}]$  presenta las señales de terbio más definidas.

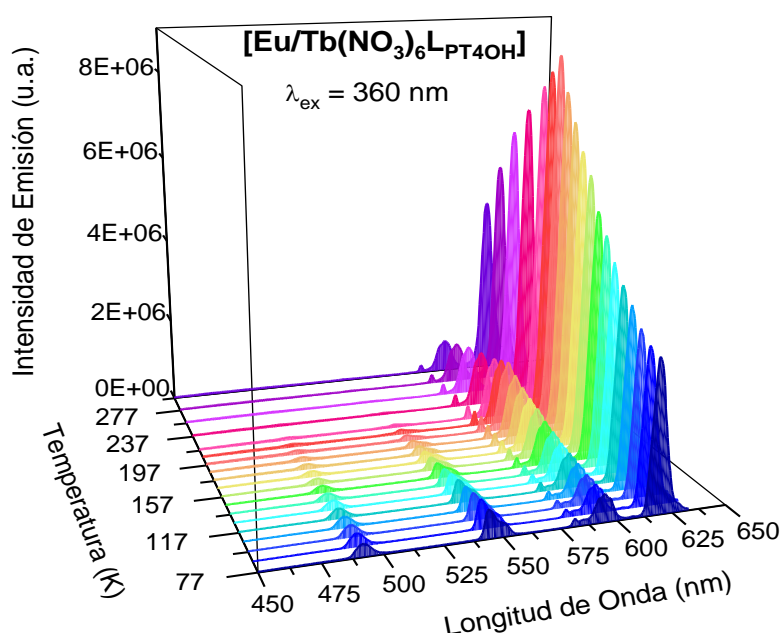


**Figura 2.62.** Espectros de emisión y excitación obtenidos para los complejos  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LPT4OH}]$  y  $[\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_6\text{LPT4OH}]$  en estado sólido y a temperatura ambiente.



A baja temperatura ambos complejos presentan su banda de excitación claramente definida en torno a 360 nm, y tan sólo las bandas de emisión propias del terbio, lo que nos indica una vez más que a baja temperatura se minimizan los procesos de desactivación de emisión de terbio.

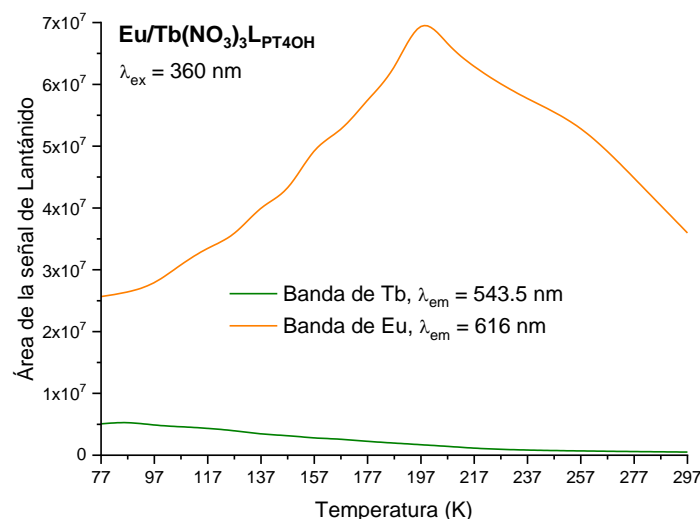
El complejo  $[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$  se ha sintetizado con el objetivo de observar transferencia de energía de un metal a otro, sin embargo dicha transferencia no se llega a observar. Al igual que para sus análogos de terbio, la emisión de este ion se ve afectada por la temperatura y, por tanto, a temperatura ambiente la emisión debida al terbio es prácticamente inexistente en comparación con la de europio. Este comportamiento se puede observar claramente en la figura 2.63, que presentan los espectros de emisión obtenidos en un rango de temperatura que comprende desde los 77 K hasta los 297 K en intervalos de 10 o 20 K.



**Figura 2.63.** Espectros de emisión de  $[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$  en un rango de temperatura que comprende desde los 77 K hasta los 297 K.

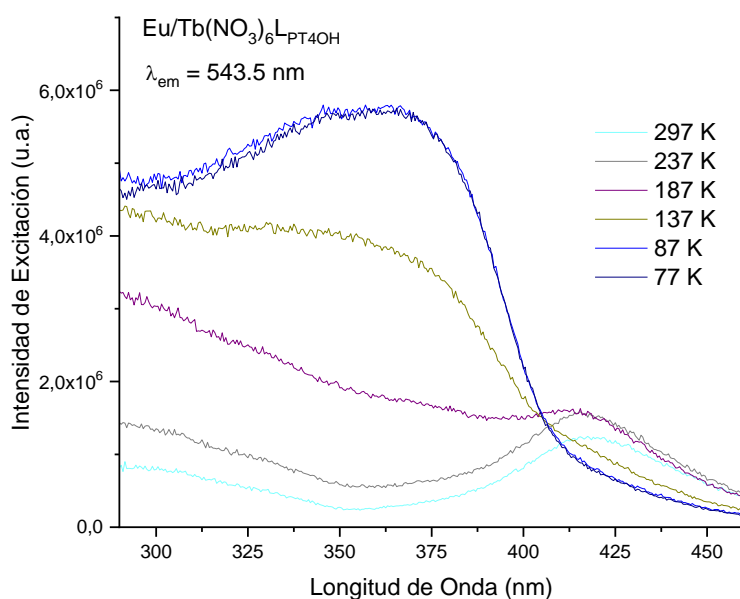
Al representar como varía el área de las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (616 nm) y  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (543.5 nm) de europio y terbio respectivamente frente a la temperatura, se obtiene el gráfico que se muestra en la figura 2.64. Como se puede observar, la emisión del terbio va disminuyendo al aumentar la temperatura, mientras que el europio es más intenso conforme aumenta la temperatura y comenzará a disminuir tras alcanzar los 207 K.





**Figura 2.64.** Representación de la variación del área de la señal principal de cada lantánido frente a la temperatura.

Cabe destacar que el espectro de excitación del terbio no solo sufre cambios de intensidad, como es de esperar al aumentar la temperatura, sino que cambia su aspecto. Conforme aumenta la temperatura aparece una banda adicional ya observada en  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LPT4OH}]$  y  $[\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_6\text{LPT4OH}]$  (figura 2.65).



**Figura 2.65.** Espectros de excitación obtenidos para  $[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6\text{LPT4OH}]$  en un rango de temperaturas (77 – 297 K).

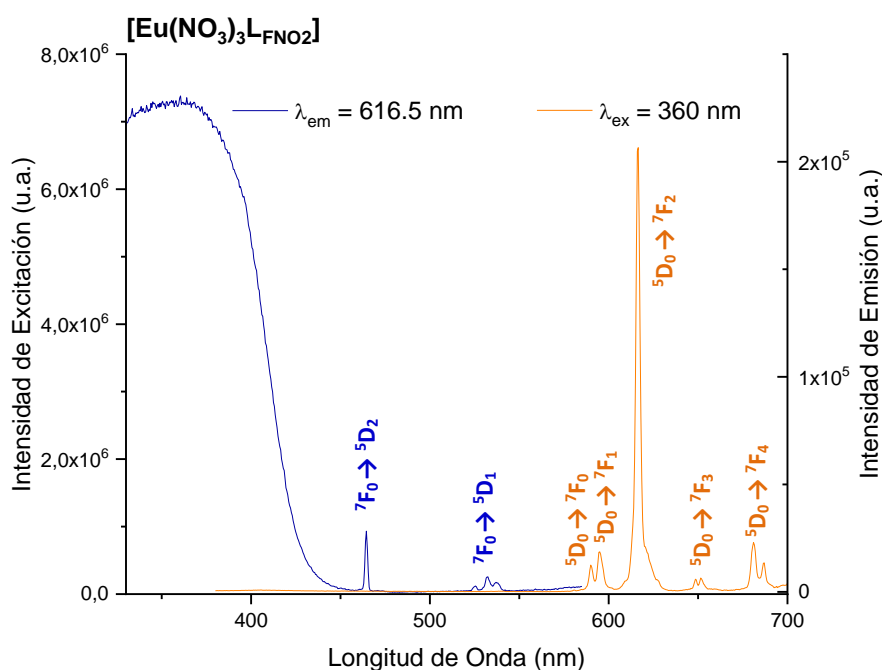
#### 2.7.4. Complejos metálicos derivados de $\text{LFNO}_2$ y $\text{LFNH}_2$ .

Kang *et al.* asignan, además de las bandas de excitación propias del  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ , la banda a 325 nm como la debida a la transición  $^1\text{S} \rightarrow ^1\text{S}^*$  de la fenantrolina, es decir, la excitación propia del estado singlete de la fenantrolina.<sup>56, 128</sup>

En nuestro caso, en el espectro obtenido para  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LFNO}_2]$  observamos que la banda de excitación del ligando está centrada en 360 nm. Debido a las limitaciones del equipo, no se observa el inicio



de ésta, pero se extiende más allá de los 400 nm. Además se puede apreciar la banda de excitación propia del europio(III), a mayor relevancia de éstas menor efectividad de la transferencia de energía del ligando al metal. En la figura 2.66 se presenta tanto el espectro de excitación (color azul) como el de emisión (color naranja) con las correspondientes transiciones para el complejo  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{FNO}_2}]$ . El espectro que se presenta ha sido realizado en estado sólido y a temperatura ambiente. La emisión de color naranja intenso de este compuesto se observa claramente a simple vista al irradiar la muestra con la lámpara UV. El obtenido a 77 K presenta las mismas características y no se observan grandes cambios, como suele ser lo habitual para los complejos de europio. Como se puede observar, tan solo hay una banda debida a la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  y por tanto una sola especie de europio. La banda principal es la debida a la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  lo cual nos indica que el complejo es asimétrico, como ocurre para los compuestos con grupos nitrato. Es decir, es congruente con lo ya explicado anteriormente. Además, no se observa emisión debida al ligando por lo que la transferencia ha sido efectiva.

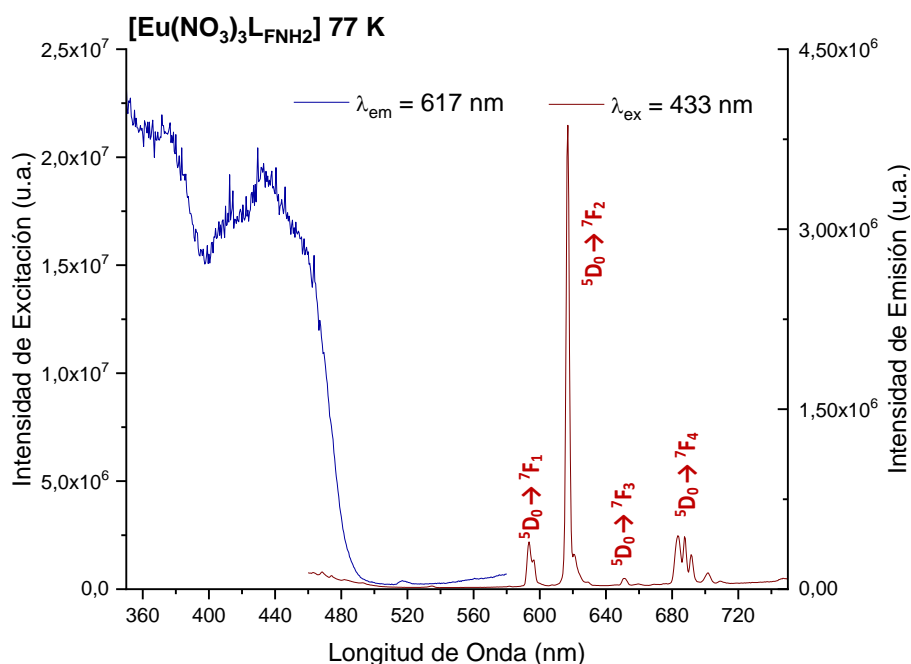


**Figura 2.66.** Gráfico que presenta el espectro de excitación en azul (izquierda) y el de emisión en naranja (derecha) para el complejo  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{FNO}_2}]$  a temperatura ambiente, además de presentar asignadas las transiciones conocidas.

En el caso del complejo  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{FNH}_2}]$  a temperatura ambiente no se observa emisión. Esto nos indica que el ligando no actúa como sensibilizador y por tanto la emisión del ion europio no se produce. Sin embargo, sí que se logra obtener el correspondiente espectro de emisión y excitación a 77 K. En este caso se observa que la banda de excitación del ligando se ha desplazado a mayor longitud de onda, ahora centrada en 433 nm. Esto nos indica que al cambiar el grupo  $-\text{NO}_2$  por  $-\text{NH}_2$  el gap disminuye, la energía de excitación es menor, y esto podría explicar por qué éste ligando no actúa como un buen ligando antena a temperatura ambiente. Si el estado triplete excitado se encuentra ahora demasiado cerca del estado excitado del ion metálico, se puede producir una transferencia de energía del metal al ligando y ésta desactivarse por procesos no radiativos. Sin embargo, al realizar la medida a 77 K, al encontrarse el sistema seguramente más rígido la desactivación de la emisión del europio(III) por dichos procesos puede verse mermada. Como se puede observar en la figura 2.67, prácticamente no se observan señales de excitación



propias de este ion mientras que el espectro de emisión es muy similar al obtenido para el compuesto anterior. Con la salvedad de que en este caso la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  apenas es perceptible, el resto de las transiciones son prácticamente idénticas.



**Figura 2.67.** Gráfico que presenta el espectro obtenido de excitación en azul (izquierda) y el de emisión en rojo (derecha) del complejo  $[Eu(NO_3)_3L_{FNH_2}]$  a 77 K. Se presentan asignadas además las transiciones conocidas.

### 2.7.5. Complejos metálicos anclados a MCM-41.

Uno de los objetivos de la tesis es la síntesis de nuevos materiales luminiscentes y se espera que la inmovilización de los complejos mejore sus propiedades luminiscentes. Al anclar el complejo a una matriz, tanto su simetría como la distancia Ln-ligando puede verse afectada por la interacción con moléculas vecinas en la superficie de la matriz, afectando por último al campo ligando del núcleo  $Ln^{3+}$ . Además, como la interacción ligando matriz no es uniforme para todos los complejos de la muestra las bandas de emisión resultantes serán más anchas. La distribución heterogénea también se puede ver reflejada en el tiempo de vida que puede llegar a ser de orden mayor de 1, siendo 1 el valor habitual para los complejos.

En la mayoría de los casos lo que se busca es observar procesos up o down conversion, por lo que la transferencia de energía no vendría únicamente del ligando. Sin embargo, no se ha observado este comportamiento en ninguno de los materiales mixtos sintetizados con las combinaciones a distintas proporciones de lantánidos(III) empleadas (Eu/Tb, Sm/Tb, Yb/Er, Yb/Tb, Yb/Eu, Sm/Gd, Eu/Gd, Eu/Dy y Eu/Tm). Tan sólo se ha observado la emisión debida a los iones de  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Sm^{3+}$ .

Las propiedades luminiscentes de las matrices dopadas no mejoran aparentemente en todos los casos la intensidad de emisión en comparación con el complejo lantánido empleado. En el caso de partir de un complejo con muy buenas propiedades, éstas se verán generalmente levemente mermadas al dopar la matriz. Mientras que, si el complejo lantánido no presenta intensidades de emisión elevadas, estas se verán mejoradas una vez se adicionen a una matriz. Se debe de tener en cuenta que las cantidades empleadas de



complejo lantánido son pequeñas y por tanto una leve pérdida de intensidad no supone una gran merma de sus propiedades.

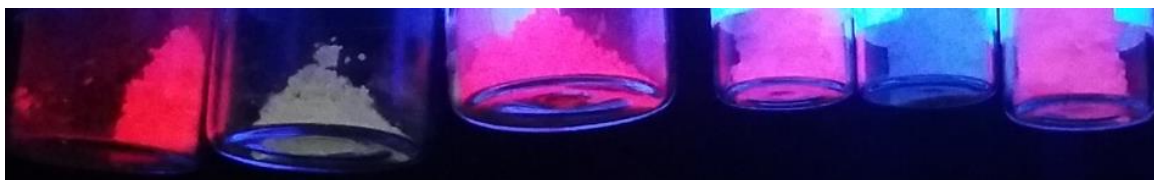
A continuación, se presenta el orden aproximado, de mayor a menor intensidad de emisión, para las matrices dopadas. Clasificados en función del lantánido empleado (europio o terbio) se ha observado a temperatura ambiente el siguiente orden:

- $M-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}] \geq M-[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}] > M-[EuCl_3L_{T3OH}] > M-[EuCl_3L_{TAMPS}] > M-[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}] > M-[EuCl_3L_{T4ester}] > M-[Eu(NO_3)_3L_{T4OH}]$
- $M-[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}] > M-[TbCl_3L_{TAMPS}] \gg M-[TbCl_3L_{T4ester}] \geq M-[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$ , el resto apenas emiten a temperatura ambiente.

A modo de ejemplo se presenta en la figura 2.68 se presentan las imágenes bajo la lámpara UV (365 nm) de los complejos derivados de  $L_{T4ester}$  y en la figura 2.69 las imágenes de estos mismos complejos una vez se han anclado a la matriz de MCM-41. Como se puede observar, la disminución de intensidad de emisión es aceptable.



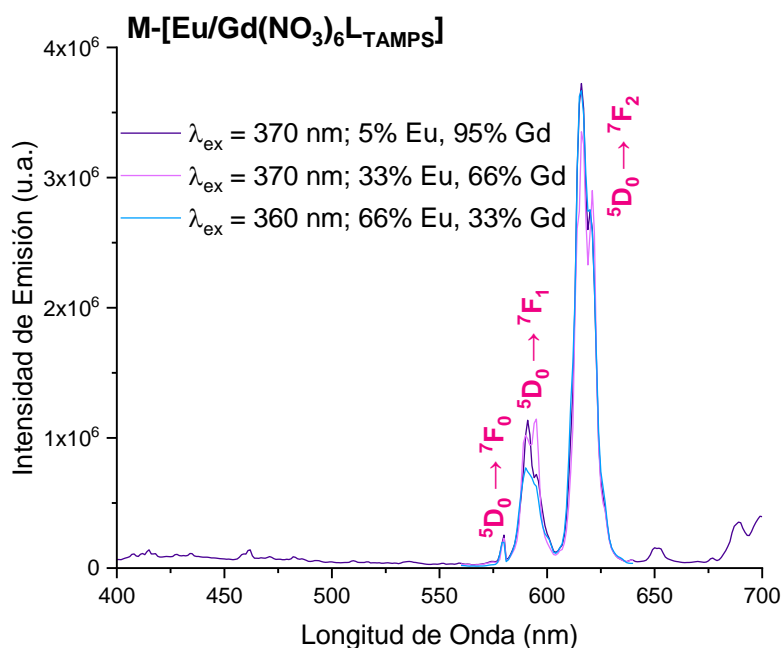
**Figura 2.68.** Imágenes de los compuestos, de izquierda a derecha:  $[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$ ,  $[TbCl_3L_{T4ester}]$ ,  $[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$  y  $[EuCl_3L_{T4ester}]$  bajo la lámpara UV (365 nm) y temperatura ambiente (RT).



**Figura 2.69.** Imágenes de los compuestos, de izquierda a derecha:  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$ ,  $M-[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$ ,  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T4ester}]$ ,  $M-[EuCl_3L_{T4ester}]$ ,  $M-[TbCl_3L_{T4ester}]$  y  $M-[Eu/TbCl_6L_{T4ester}]$  bajo la lámpara UV (365 nm) y temperatura ambiente (RT).

Los complejos de gadolinio no sólo sirven para calcular el nivel de energía del estado triplete, sino que pueden llegar a actuar como sensibilizador en presencia de otro lantánido emisor. Es por ello que se han sintetizado los compuestos mixtos de gadolinio con europio o samario y así observar si se produce un aumento de intensidad del lantánido emisor en presencia del gadolinio. En la literatura se pueden encontrar ejemplos que tratan sobre el tema.<sup>129-130</sup> En nuestro caso, al comparar los espectros de emisión obtenidos para  $M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  en las proporciones 5/95%, 33/67% y 67/33%, se observa que la emisión del ion de europio se mantiene prácticamente constante (figura 2.70). Este comportamiento puede ser indicativo de que el gadolinio actúe como sensibilizador en estos casos.





**Figura 2.70.** Espectros de emisión para el compuesto  $M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  a distintas proporciones.

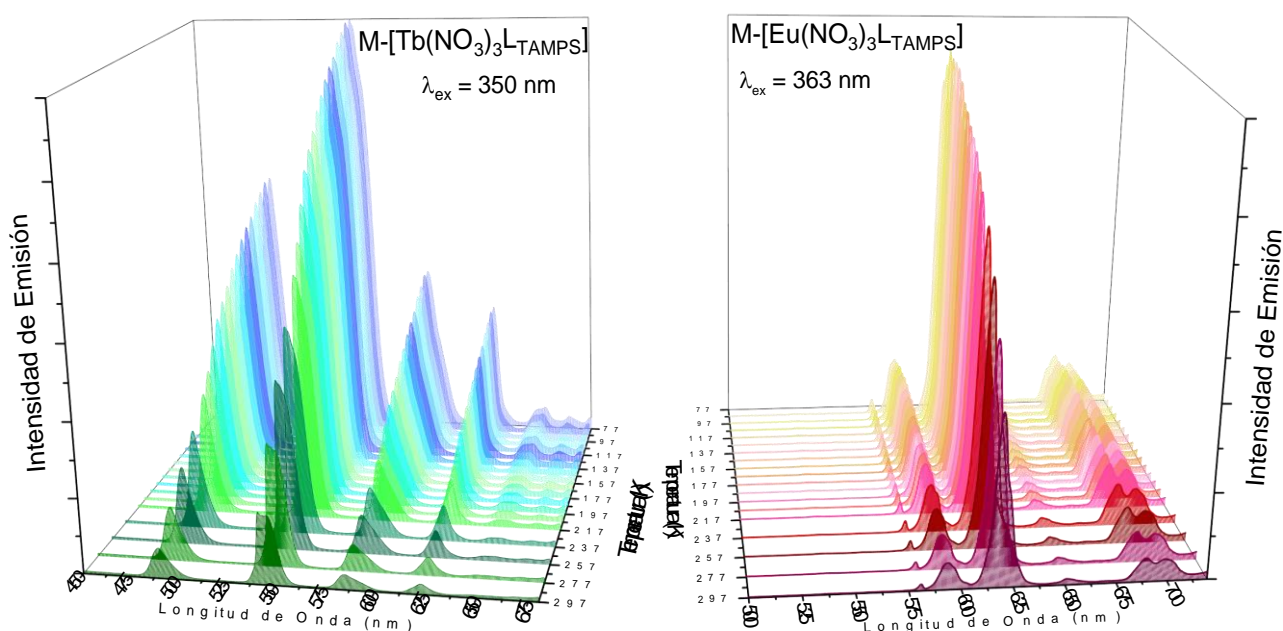
En el compuesto de  $M-[Sm/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  se observa un aparente mejora en el espectro de emisión de samario, no obstante, en torno a 430 nm aparece una emisión que se asigna al ligando. Por tanto, en este caso la transferencia de energía no parece ser efectiva.

Cabe destacar que hemos observado que algunos de los compuestos mixtos anclados a una matriz, actúan como sensores de temperatura. Los complejos que presentan las mejores características como termómetro son los obtenidos con la combinación Eu/Tb, aunque también hemos observado este efecto en los complejos de Sm/Tb. Existen numerosos ejemplos que presentan dichas características, especialmente para complejos mixtos de Eu(III) y Tb(III).<sup>73-74, 76, 131</sup> El termómetro se basa en el seguimiento de dos emisiones, en el caso del compuesto por europio y terbio sus emisiones principales serían las de 616 nm y 542 nm respectivamente. Es decir, tan solo con mezclar nuestro complejo de europio con su análogo de terbio se observaría la variación del color de emisión de verde a naranja al aumentar la temperatura desde los 77 K hasta los 297 K, rango de temperatura empleado en nuestro estudio. A pesar de no ser necesaria la matriz para observar este efecto, al anclar los complejos a la matriz se obtiene un mayor volumen de compuesto con buenas propiedades luminiscentes empleando una mínima cantidad de lantánido. A continuación, se presentan los resultados concretos de algunos complejos para su discusión y ejemplificar lo indicado anteriormente.

En los gráficos que se presentan en la figura 2.71 se puede observar como varían los espectros de emisión de  $M-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y  $M-[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ , siendo la intensidad emisión del complejo de europio más estable en este rango de temperatura que la de terbio.

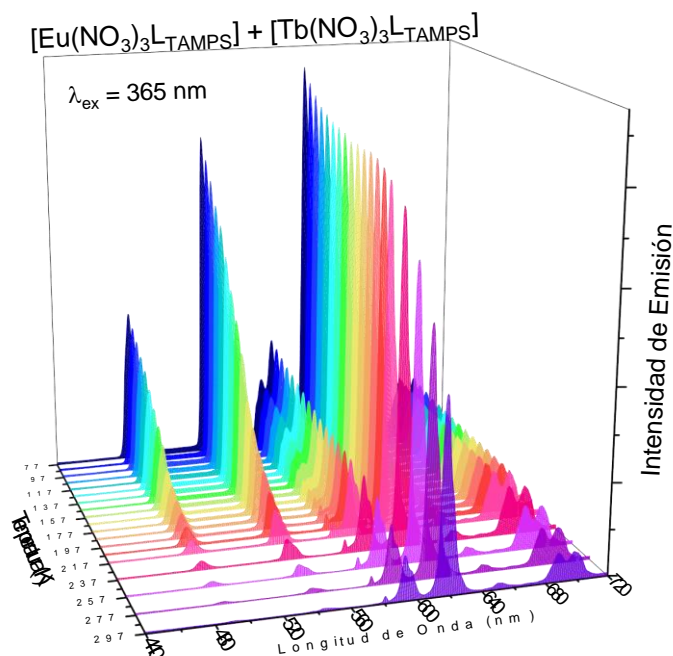






**Figura 2.71.** Variación del espectro de emisión respecto de la temperatura de los complejos M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L-TAMPS] y M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L-TAMPS].

Por tanto, debido a esta influencia de la temperatura sobre la emisión del complejo de terbio, éste se comportará como un termómetro per se. No obstante, su emisión es apenas perceptible a temperatura ambiente en la mayoría de los casos por lo que al mezclarlo con un complejo de europio se obtiene un termómetro que emite, a simple vista, en todo el rango de temperatura al ser excitado con luz UV. A baja temperatura se observará mayor influencia de la emisión del terbio (verde) mientras que a temperatura ambiente se observará principalmente el europio (naranja/rosa) (figura 2.72).



**Figura 2.72.** Variación del espectro de emisión respecto de la temperatura de la mezcla de los complejos [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L-TAMPS] y [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L-TAMPS]. La longitud de onda de excitación empleada es de 365 nm.





Los principales inconvenientes que presenta mezclar directamente los complejos son: la menor homogeneidad de la muestra y la pérdida de las ventajas que ofrece la matriz, como es la inmovilización del complejo y por tanto previsiblemente mayor eficiencia de sus propiedades luminiscentes.

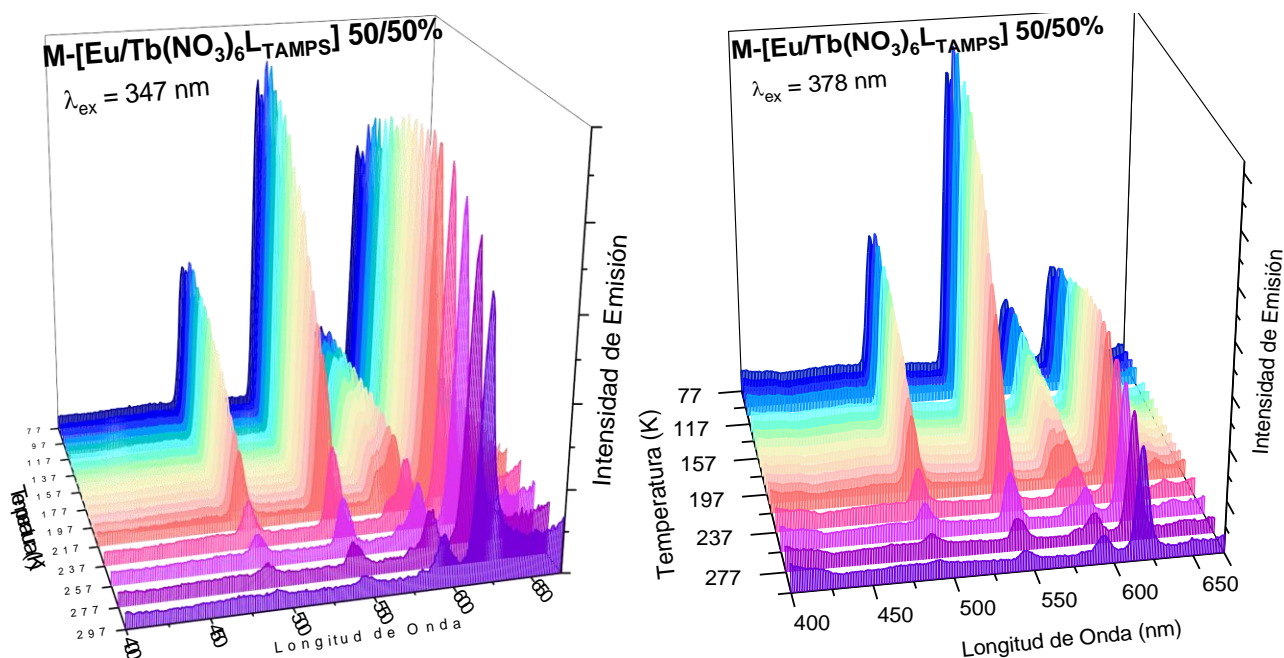
El compuesto  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6]_{LTAMPS}$  50/50% presenta una de las mejores características como termómetro, observándose bajo la lámpara UV (365 nm) la emisión del terbio (verde) a baja temperatura y un color rosa a temperatura ambiente debido a la mayor influencia del europio (figura 2.73). La temperatura a la que se produce el cambio del predominio de la intensidad de emisión del terbio por la del europio, se encuentra en torno a 207 K. La emisión del terbio no decae de forma brusca, lo que nos permite ver un cambio de color progresivo.



**Figura 2.73.** Color de emisión observado a simple vista bajo la lámpara UV (365 nm) tras enfriar con nitrógeno líquido, a temperatura ambiente y calentar en estufa el complejo  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6]_{LTAMPS}$  50/50%.

Cabe destacar que se pueden observar diferencias en el espectro de emisión en función de la longitud de onda de excitación empleada. El espectro de excitación para la transición de terbio  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  en el complejo  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6]_{LTAMPS}$  50/50% presenta ligeras diferencias al ser medido a temperatura ambiente o a baja temperatura. Al igual que le sucede al complejo  $[Eu/Tb(NO_3)_3]_{LPT4OH}$  anteriormente mencionado, al aumentar la temperatura se observa un desplazamiento batocrómico de la banda de excitación del terbio, encontrándose el valor máximo en torno a 378 nm en lugar de 347 nm. Como se puede observar en la figura 2.74, al emplear una u otra excitación, la emisión del terbio en comparación con la del europio se ve favorecida o no. Es decir, la transferencia de energía parece ser más o menos efectiva para uno u otro lantánido dependiendo de la longitud de onda empleada. En principio la longitud de onda de excitación debería de ser la misma para ambos lantánidos puesto que el ligando empleado es el mismo, no obstante, en algunos casos concretos se puede llegar a observar una variación de espectro de excitación en función de la temperatura. En este caso concreto, al excitar a 378 nm en vez de a 347 nos permitirá observar el cambio de color de verde a rosa con mayor claridad.

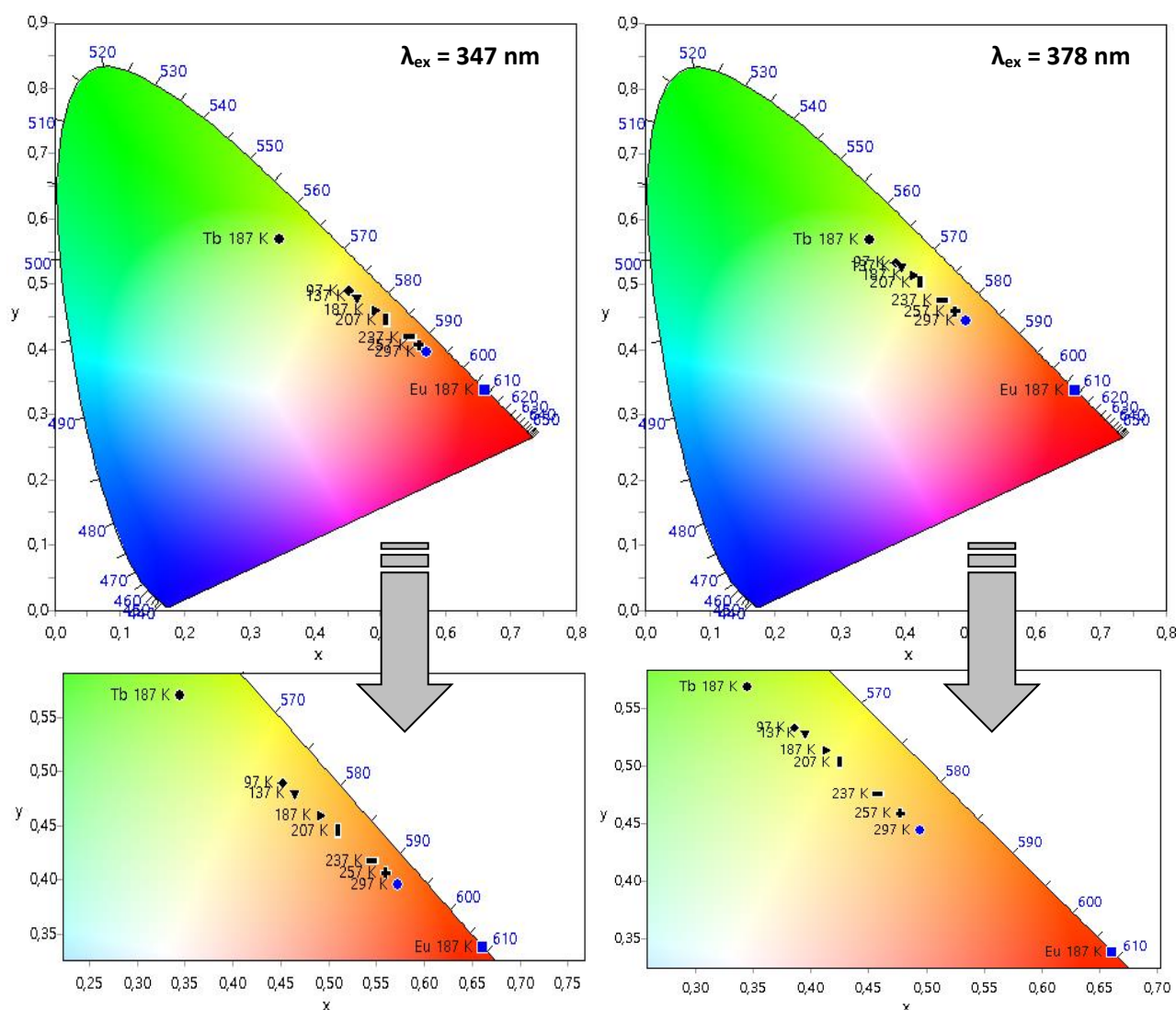




**Figura 2.74.** Variación del espectro de emisión respecto de la temperatura y de la longitud de onda de excitación empleada, para M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] 50/50%.

En la figura 2.75 se presentan los diagramas CIE de estos mismos compuestos para observar con mayor claridad el color de emisión real que se obtiene a cada temperatura. Se ha representado, a ambas longitudes de onda de excitación, M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L-TAMPS] y M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L-TAMPS] a 187 K, por ser aproximadamente la temperatura media del rango estudiado, y M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] 50/50% a distintas temperaturas para ver la evolución. En ambos casos se observa un comportamiento lineal, no obstante, como se puede observar a  $\lambda_{ex} = 347$  nm el cambio de color que se produce será más fácil de distinguir por ir de verde a naranja pasando por el amarillo. Mientras que a  $\lambda_{ex} = 378$  nm la variación de color se produce principalmente en el rango de color naranja y será más complejo distinguir a simple vista las diferentes tonalidades.

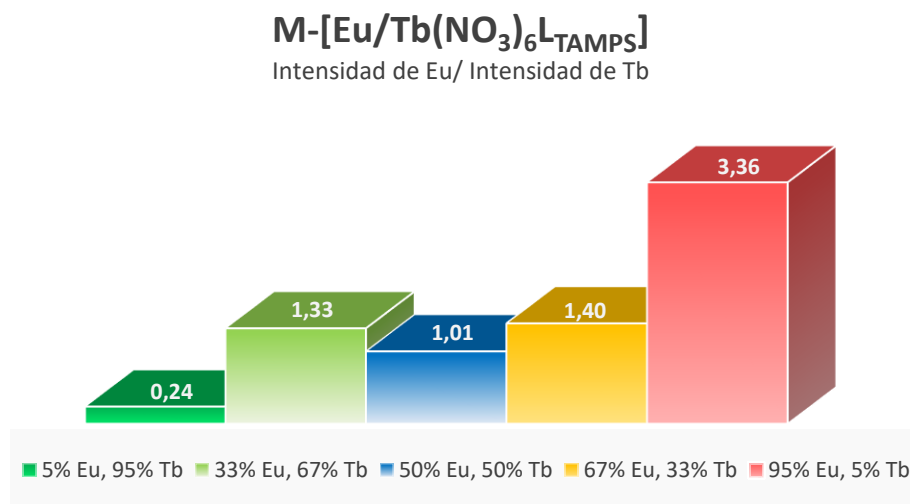




**Figura 2.75.** Representación en los diagramas CIE de los complejos M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LTAMPS] y M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LTAMPS] a 187 K y M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>LTAMPS] 50/50 a 97, 137, 187, 207, 237, 257 y 297 K obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación, 347 nm (izquierda) y 378 nm (derecha).

Al variar las proporciones de europio y terbio en este complejo de 5/95%, 33/67%, 67/33% hasta 95/5% no se observan grandes cambios en los espectros de emisión. Como cabe esperar la intensidad de emisión de cada ion lantánido aumenta al aumentar su concentración. La emisión debida al europio se mantiene constante, llegando incluso a aumentar, en comparación con la del terbio y la de este último se verá más afectada por el aumento de la temperatura desactivándose. Al comparar la relación de intensidades entre la principal señal de europio a 616 nm y la de terbio a 544 nm para las distintas proporciones preparadas se observa que el comportamiento no es lineal. En la figura 2.76 se re representa esta relación de intensidades obtenida para todas las proporciones a 147 K y 340 nm como longitud de excitación, puesto que en estas condiciones los iones de europio y terbio presentan la misma intensidad de emisión en el compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>LTAMPS] 50/50%. Llama especialmente la atención que la intensidad de europio es mayor que la del terbio en el complejo M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>LTAMPS] 33/67%, presentando prácticamente la misma relación de intensidades que en la proporción 67/33%. Este comportamiento anómalo también se puede observar en los rendimientos cuánticos de estos complejos.

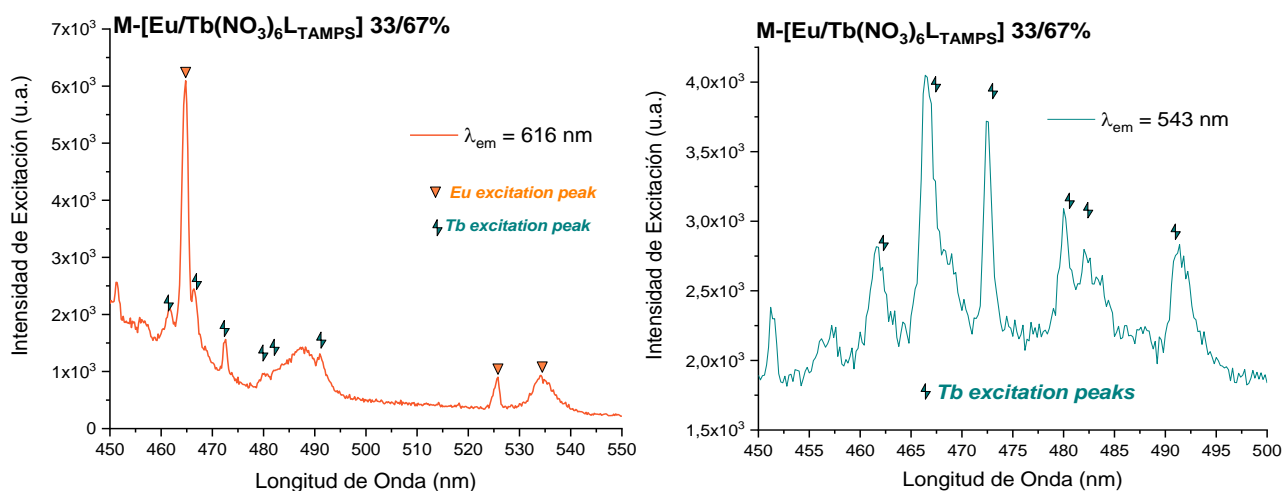




**Figura 2.76.** Gráfico que representa la relación de intensidades entre la señal de europio (616 nm) y la de terbio (544 nm) obtenida para todas las proporciones de M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] a 147 K y 340 nm como longitud de excitación.

Dicho comportamiento nos llevó a pensar que no solo se obtenía un termómetro debido a la desactivación del terbio con la temperatura, sino que se podría dar también transferencia de energía del terbio al europio. Existe en la literatura ejemplos que indican que este tipo de transferencias se pueden llegar a dar entre el estado excitado <sup>5</sup>D<sub>4</sub> del Tb<sup>3+</sup> y el <sup>5</sup>D<sub>1</sub> del Eu<sup>3+</sup> e incluso puede llegar a actuar de “puente” entre el estado triplete excitado del ligando y el europio.<sup>129, 132</sup> En nuestro caso se ha llegado a constatar que se produce transferencia de energía del ion de terbio al de europio tras analizar el espectro de excitación de cada ion lantánido. Estas medidas se han realizado durante la estancia realizada en Utrecht (Países Bajos) en el grupo de Andries Meijerink, en un espectrofluorímetro Edinburgh Instruments FLS920 con un fotomultiplicador Hamamatsu R928 como detector ya que es más sensible que el empleado por nosotros habitualmente en este trabajo. Como se puede observar en la figura 2.77, el compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 33/67% bandas propias de la excitación de terbio(III) en el espectro de excitación de europio(III) pero no a la inversa. Debemos de tener en cuenta que estas bandas son muy débiles en comparación con la banda de excitación del ligando. Es decir, la contribución del terbio en la emisión de europio es prácticamente insignificante en comparación con la transferencia de energía que éste recibe del estado triplete excitado del ligando. No obstante, se confirma que dicha transferencia se puede llegar a dar, aunque en nuestro caso sea muy poco efectiva.

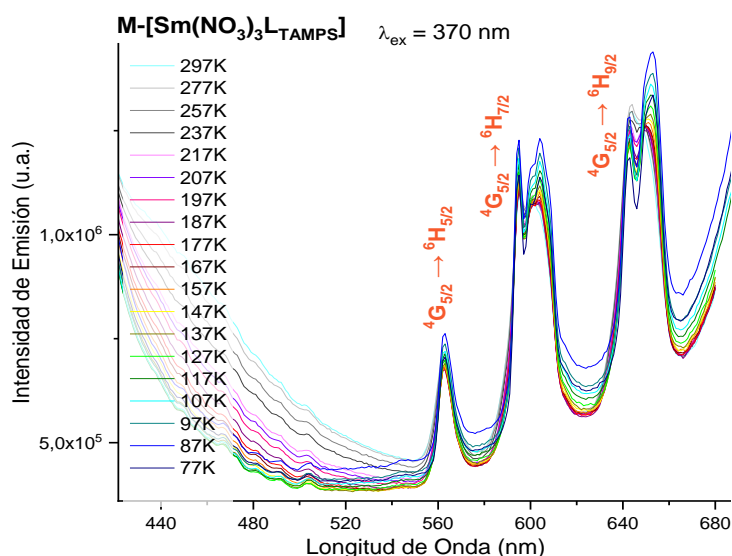




**Figura 2.77.** Segmento de los espectros de excitación de europio (izquierda) y terbio (derecha) para el compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] 33/67%.

Al mezclar directamente los compuestos M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L-TAMPS] y M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L-TAMPS] se observa un comportamiento prácticamente idéntico al del compuesto mixto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS]. Se ha estudiado el comportamiento de la mezcla con un 50% de cada compuesto y aproximadamente a 217 K se produce la inversión de la emisión predominante. Estos resultados son comparables a los obtenidos para M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] 50/50% no obstante la homogeneidad de la mezcla queda en entre dicho.

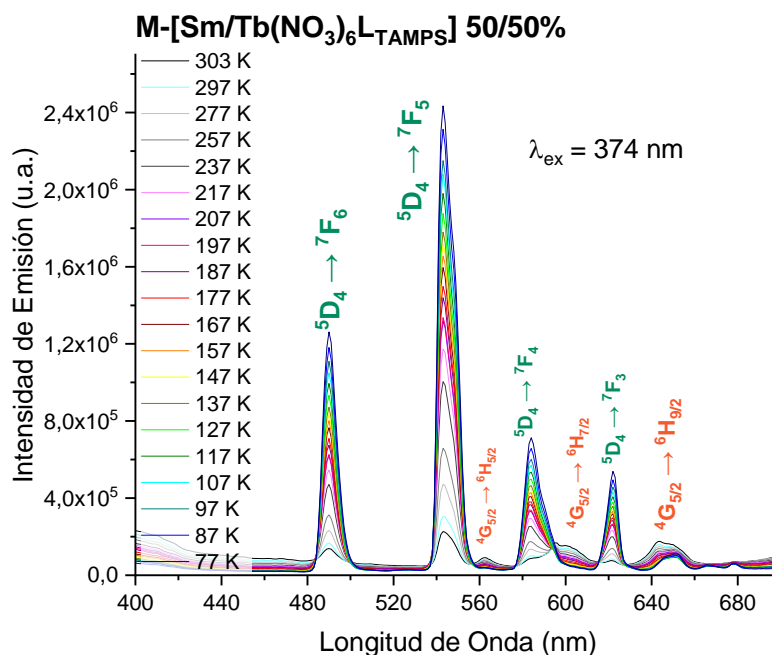
Como se ha mencionado anteriormente, también se ha logrado obtener un termómetro luminescente con la combinación Sm/Tb. No obstante, la emisión del samario es prácticamente inexistente por lo que apenas se aprecia a simple vista. En la figura 2.78 se presenta el espectro de emisión obtenido para el complejo M-[Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L-TAMPS], donde se puede apreciar que su emisión es poco intensa pero se mantiene aproximadamente constante en el rango de temperatura analizado.



**Figura 2.78.** Variación del espectro de emisión respecto de la temperatura del complejo M-[Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L-TAMPS].

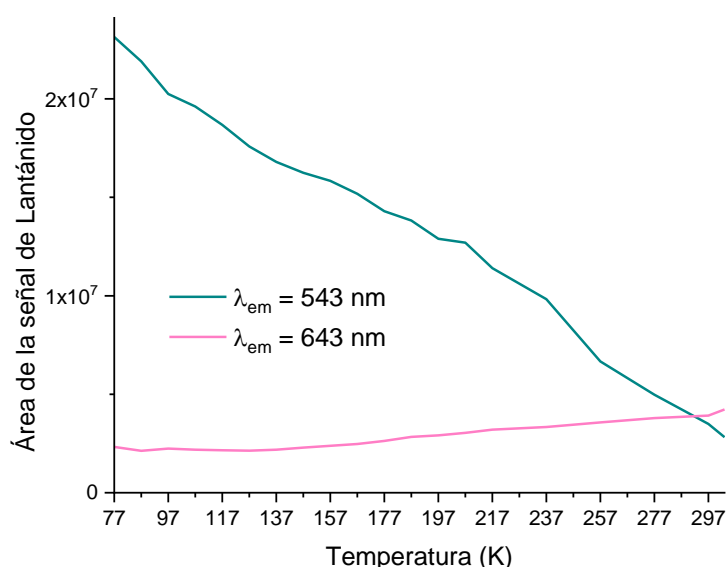
Como es de esperar, al preparar el complejo M-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] 50/50% se observa claramente la emisión de color verde debida al terbio a baja temperatura, mientras que a temperatura ambiente, se aprecia levemente una emisión de color rosa debida a la presencia de samario(III) (figura 2.79).





**Figura 2.79.** Variación del espectro de emisión respecto de la temperatura del complejo M-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50%.

Debido a las señales tan poco intensas del samario es difícil de apreciar la variación de su espectro en función de la temperatura. En la figura 2.80 se representa la variación del área de la correspondiente a las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ , de terbio y samario respectivamente, frente a la temperatura. Como se puede observar a temperatura ambiente la emisión del samario se encuentra por encima de la del terbio, no obstante, este sistema no presenta buenas características como termómetro. No se observa un cambio de color tan evidente a simple vista, y al monitorizar la variación de las bandas de emisión de cada lantánido, nos encontramos con la dificultad añadida de la cercanía entre las bandas de emisión de ambos iones metálicos. Este solapamiento de ciertas bandas también se da en el sistema Eu/Tb, pero al presentar el europio bandas de emisión intensas se facilita su seguimiento.



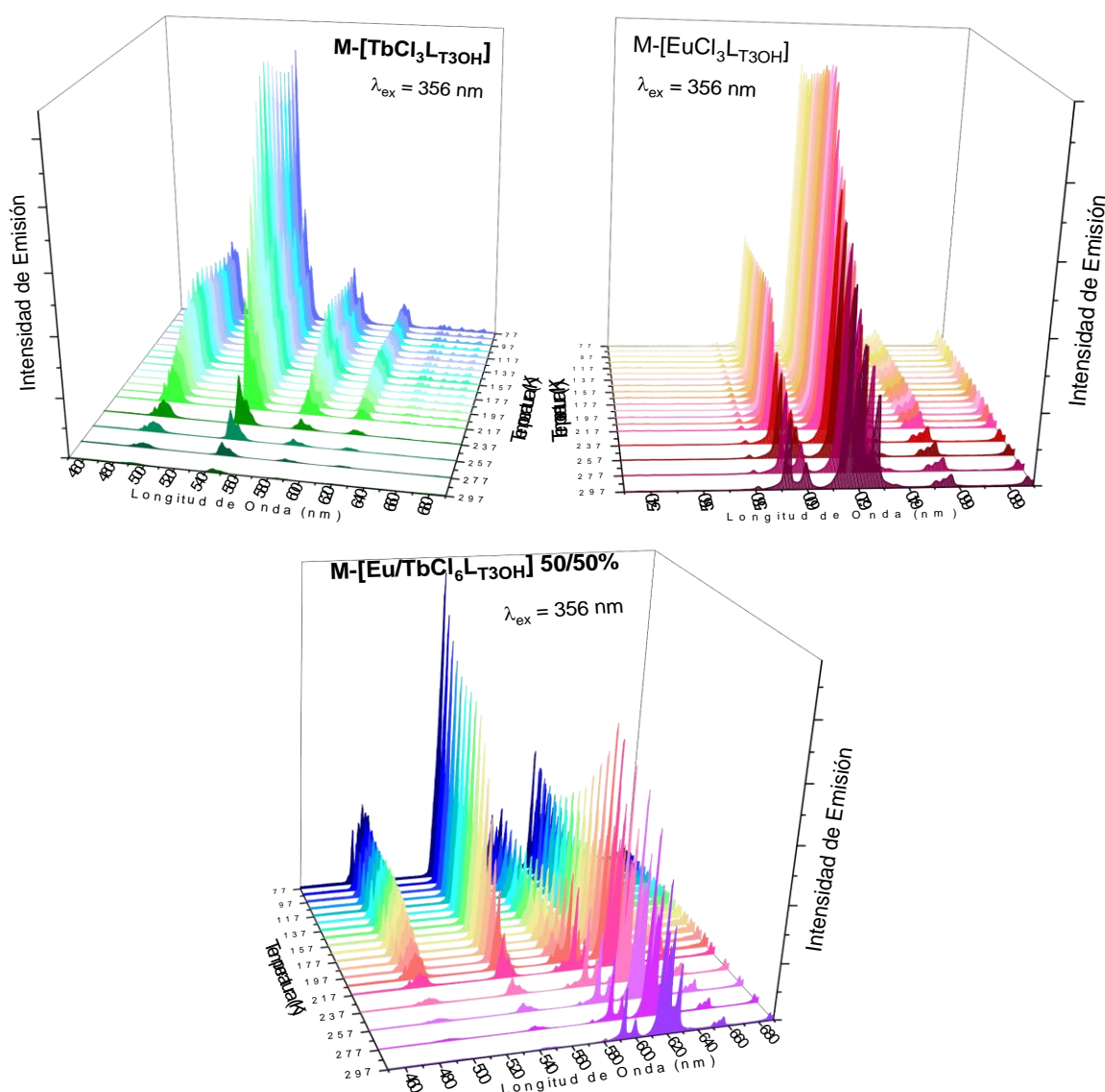
**Figura 2.80.** Variación del área de las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (543 nm) y  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  (643 nm) del complejo M-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50% frente a la temperatura.





Debido a los resultados obtenidos, se decide continuar tan solo con el estudio de complejos mixtos de europio y terbio y la variación de su comportamiento en función de los ligandos empleados y de la matriz.

Como ejemplo de MCM-41 dopada con complejo lantánido con grupos cloro se van a presentar los resultados obtenidos para los compuesto  $M-[EuCl_3L_{T3OH}]$ ,  $M-[TbCl_3L_{T3OH}]$  y  $M-[Eu/TbCl_6L_{T3OH}]$  50/50%. En la figura 2.81 se presentan los gráficos de los espectros de emisión obtenidos para dichos compuestos al variar la temperatura desde los 77 K hasta los 297 K. Al igual que para los complejos de europio y terbio anteriormente presentados, el terbio sufre una mayor desactivación de su luminiscencia al aumentar la temperatura que el europio y su comportamiento en el complejo mixto presenta la misma tendencia. En cuanto a la emisión del europio parece presentar diferencias en su comportamiento una vez introducido en la matriz. La intensidad de emisión de éste aumenta cuando la desactivación del terbio se vuelve más brusca, lo que podría indicar que existe transferencia de carga del terbio al europio. No obstante, no se encuentra ningún indicio evidente de dicha transferencia de energía al analizar el espectro de excitación del europio.

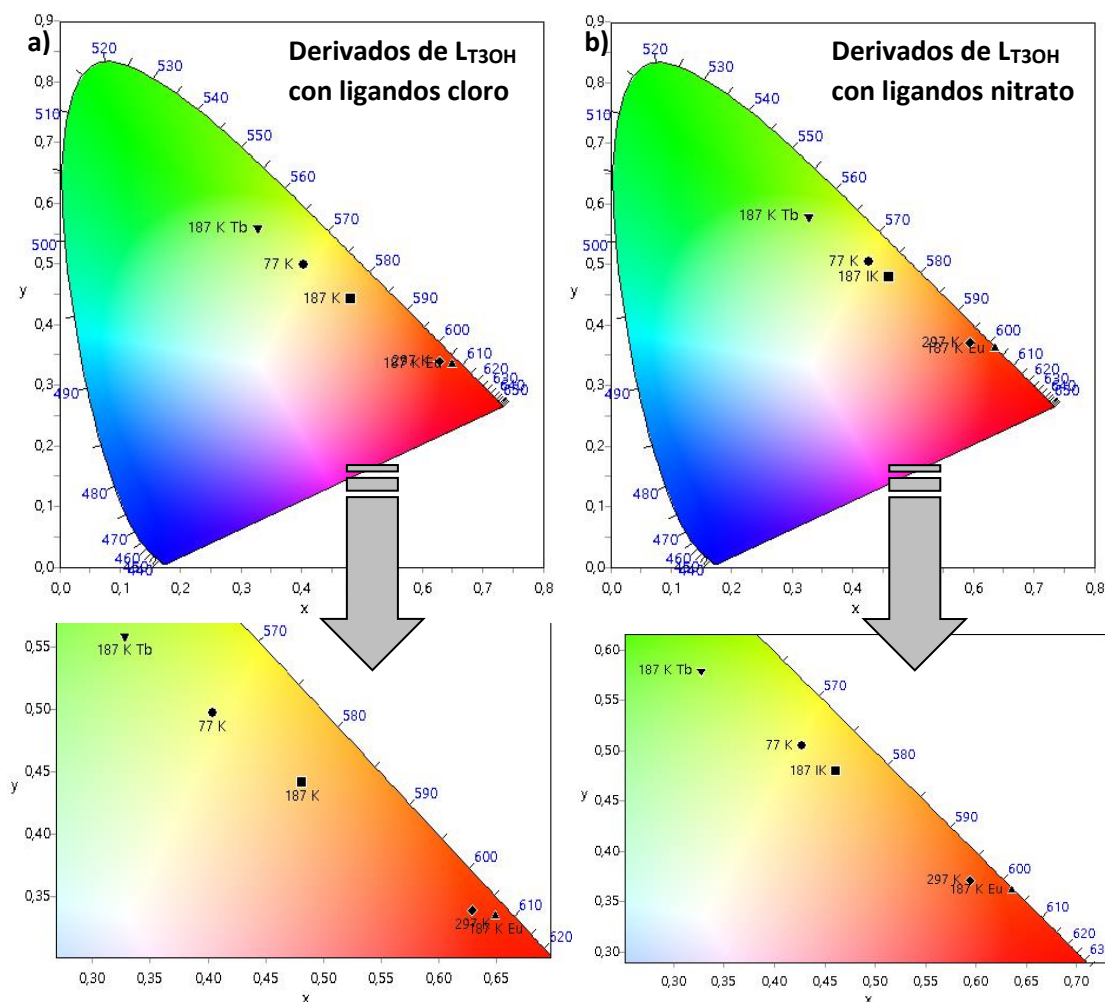


**Figura 2.81.** Espectros de emisión de los complejos  $M-[TbCl_3L_{T3OH}]$ ,  $M-[Eu/TbCl_6L_{T3OH}]$  50/50%  $M-[EuCl_3L_{T3OH}]$  (de izquierda a derecha) desde los 77 K hasta 297 K.



Como información adicional del espectro de europio, se llega a la conclusión de que los complejos con ligandos cloro al ser anclados en una matriz mantienen una mayor simetría que los complejos con nitratos. No obstante, la banda debida a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (616 nm aproximadamente) se ve mucho más ensanchada, además de aparecer más de una banda. Como ya se ha comentado anteriormente, esta transición es sensible al entorno de coordinación, y se comprueba que al anclar el complejo a una matriz el entorno del europio pierde homogeneidad.

Otra manera de comparar los resultados obtenidos es mediante un diagrama de cromaticidad CIE. En la figura 2.82 se comparan los diagramas obtenidos para los complejos M-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>], M-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>] y M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] 50/50% y sus análogos con ligandos nitrato. En cada diagrama de color se presentan 5 puntos: el del compuesto de terbio y el de europio a 187 K (temperatura media del rango de estudio), y el compuesto mixto a tres temperaturas diferentes (77, 187 y 297 K). No se observa grandes diferencias en el color resultante ni en el comportamiento de los complejos en función de sus ligandos cloro o nitrato. Ambos presentan una distribución lineal y colores relativamente puros, ya que aparecen cercanos al eje por no presentar grandes contribuciones de otros colores.



**Figura 2.82.** Diagramas CIE correspondientes a: a) los complejos M-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>] y M-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>] a 187 K y M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] 50/50% a 77, 187 y 297 K y b) los complejos M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>] y M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>] a 187 K y M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] 50/50% a 77, 187 y 297 K.





### 2.7.6. Complejos metálicos anclados a $\text{TiO}_2$ .

Comparativamente los resultados obtenidos para esta matriz no son tan buenos como los de obtenidos con MCM-41. A simple vista la intensidad de emisión es menor y en algunos casos se ha observado aparentemente una heterogeneidad en la intensidad de emisión.

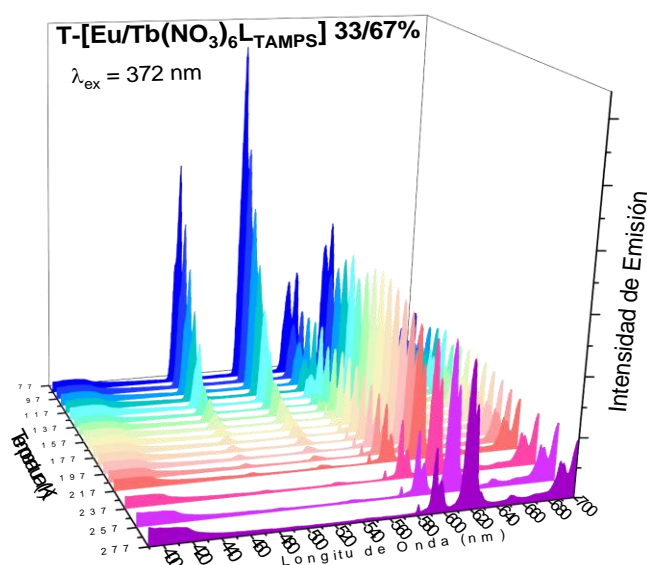
A continuación, se presenta el orden aproximado, de mayor a menor intensidad de emisión, para las matrices dopadas. Clasificados en función de la matriz (MCM-41 o  $\text{TiO}_2$ ) y el lantánido (europio o terbio) se ha observado a temperatura ambiente el siguiente orden:

- $\text{T}[\text{EuCl}_3\text{LT}_3\text{OH}] \geq \text{T}[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LTAMPs}] > \text{T}[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_3\text{OH}] > \text{T}[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_4\text{ester}]$ .  $\text{M}[\text{EuCl}_3\text{LT}_4\text{ester}]$  apenas emite.
- Los de compuestos de  $\text{TiO}_2$  dopados con complejos de terbio apenas emiten, por lo que no se pueden ordenar en función de sus propiedades luminiscentes.

En términos generales, parece que los complejos siguen aproximadamente el mismo orden independientemente de la matriz empleada, aunque los compuestos de MCM-41 presentan mejores propiedades luminiscentes que sus análogos anclados en  $\text{TiO}_2$ .

El comportamiento observado de los complejos de lantánidos al ser anclados en  $\text{TiO}_2$  es el mismo que para los de MCM-41. La principal diferencia es que en esta matriz en algunos casos se observa emisión que se atribuye al ligando además de la correspondiente a los lantánidos.

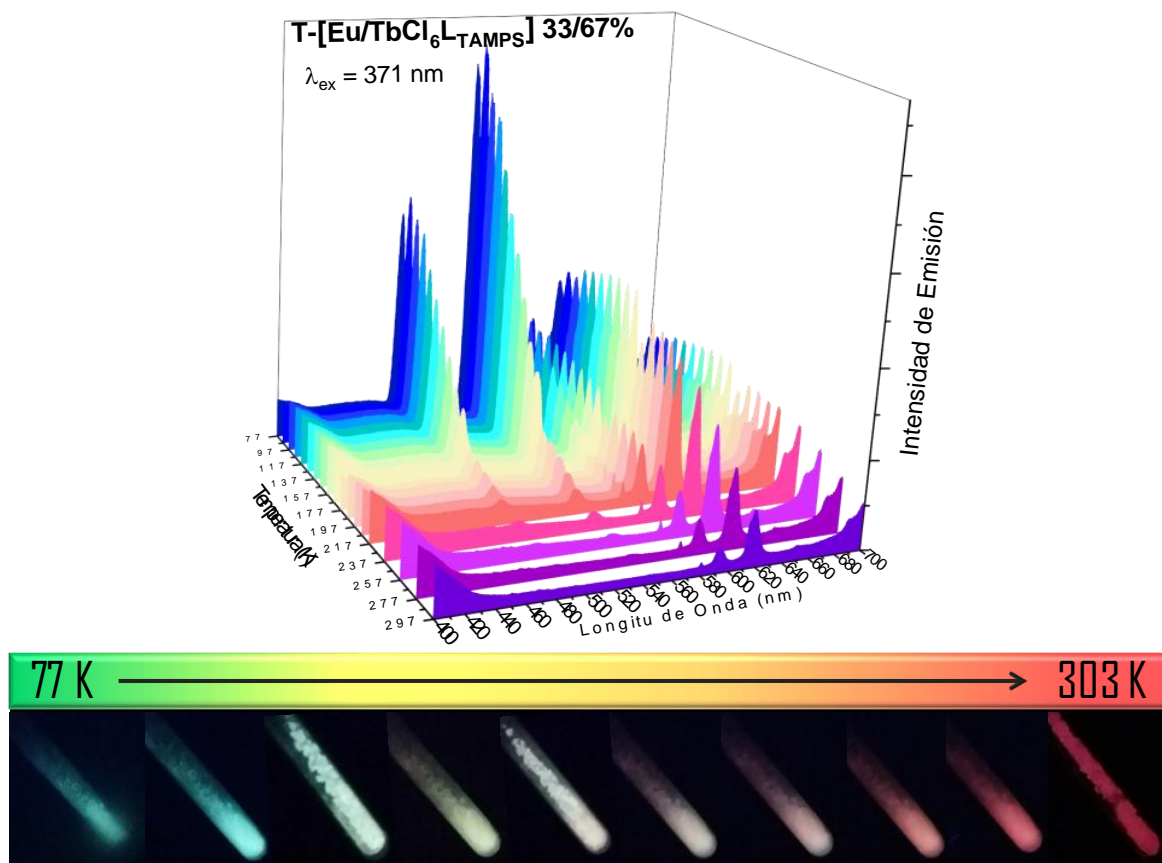
A continuación, se presentan los resultados obtenidos para  $\text{T}[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6\text{LTAMPs}]$  33/67%. Como se puede observar en la figura 2.83 presenta el mismo comportamiento que el observado para la matriz de MCM-41. A baja temperatura la emisión del ion de terbio será la predominante mientras que a temperatura ambiente lo será la del ion de europio, cuya emisión se mantiene aproximadamente constante en este rango de temperatura. En torno a 127 K se produce la inversión de intensidades de emisión, es decir, el terbio deja de ser el principal ion emisor y lo es el europio. Debido a la brusca caída de la emisión del terbio al aumentar la temperatura, en este caso se observará el color naranja de la emisión del europio prácticamente todo el rango. Por tanto, este compuesto no presenta buenas características para ser un buen sensor de temperatura en este rango ya que no presentará una variación de color paulatina.



**Figura 2.83.** Espectros de emisión de  $\text{T}[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6\text{LTAMPs}]$  33/67% desde los 87 K hasta 277 K.



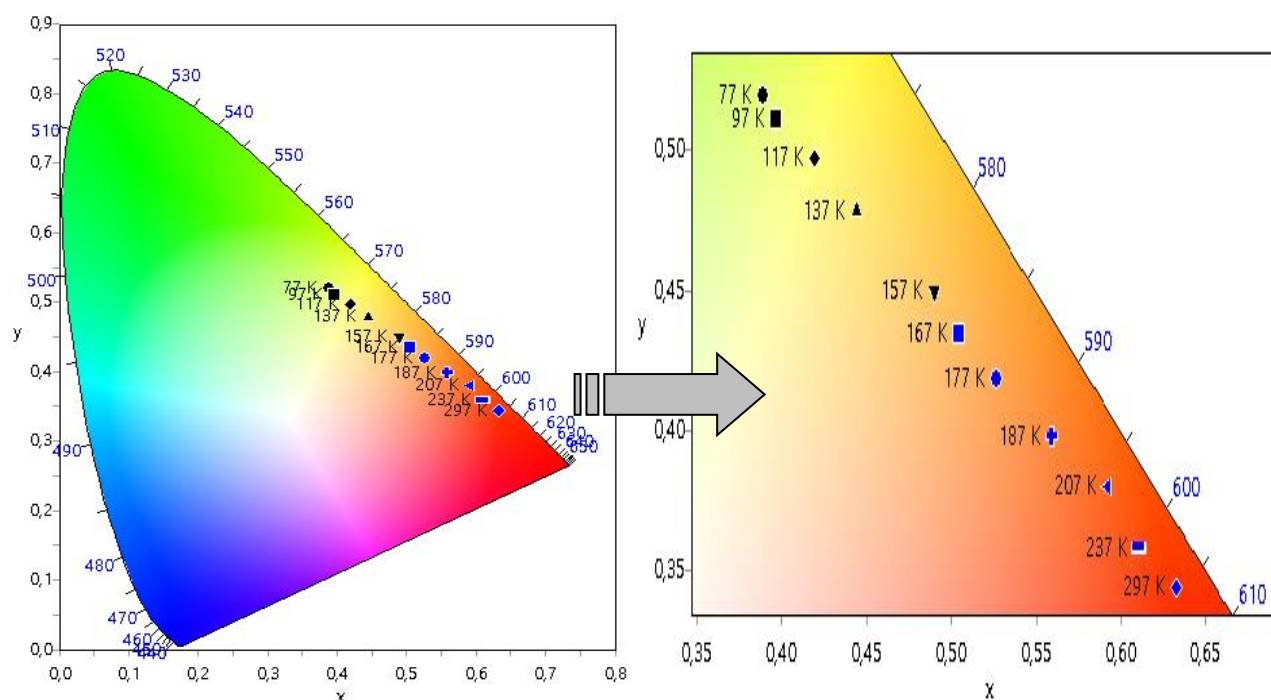
En el caso de su análogo con ligandos cloro T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 33/67% se observa un comportamiento muy similar. La temperatura a la que se produce la inversión de intensidades de emisión se encuentra en torno a 147 K, la desactivación de la emisión de terbio es más lenta, y por tanto presenta mejores prestaciones como sensor térmico. En la figura 2.84 se puede observar la variación del espectro de emisión en función de la temperatura y una imagen que corresponde a los colores observados bajo la lámpara UV de 365 nm.



**Figura 2.84.** Espectros de emisión de T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 33/67% desde los 77 K hasta 297 K y la imagen de sus colores de emisión bajo la lámpara UV a 365 nm.

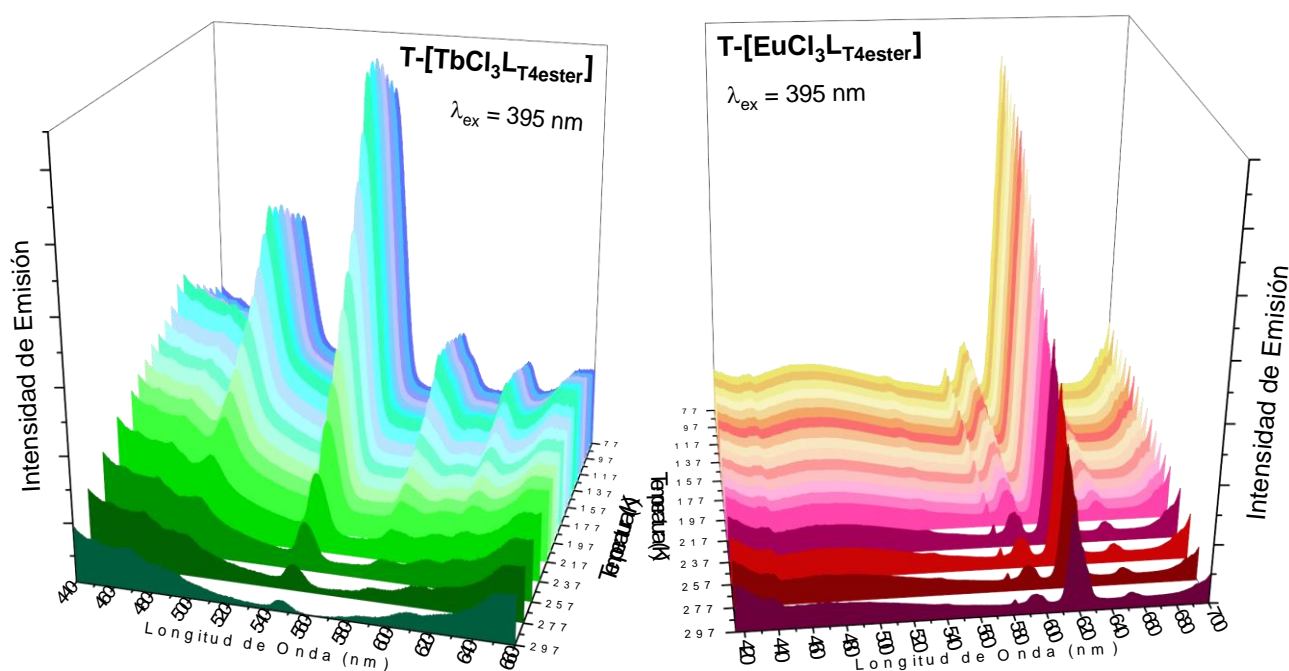
En la figura 2.85 se puede observar el color de emisión de T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 33/67% a distintas temperaturas representado en el gráfico CIE.





**Figura 2.85.** Representación en el diagrama CIE de la emisión obtenida de  $T\text{-}[\text{Eu}/\text{TbCl}_6\text{LTAMPS}]$  33/67% a distintas temperaturas, desde los 77 K hasta 297 K.

Como se ha comentado en algunos casos, se observa, además de la emisión propia de los iones lantánidos, una emisión en torno a 500 nm que se atribuye a la fluorescencia del ligando. Esto se puede observar claramente en los compuestos  $T\text{-}[\text{EuCl}_3\text{LT}_4\text{ester}]$ ,  $T\text{-}[\text{TbCl}_3\text{LT}_4\text{ester}]$  y  $T\text{-}[\text{Eu}/\text{TbCl}_6\text{LT}_4\text{ester}]$  50/50%. En la figura 2.86 se presentan los espectros de emisión de  $T\text{-}[\text{EuCl}_3\text{LT}_4\text{ester}]$ ,  $T\text{-}[\text{TbCl}_3\text{LT}_4\text{ester}]$  donde se observa claramente que la transferencia de energía no es efectiva, especialmente para el terbio.

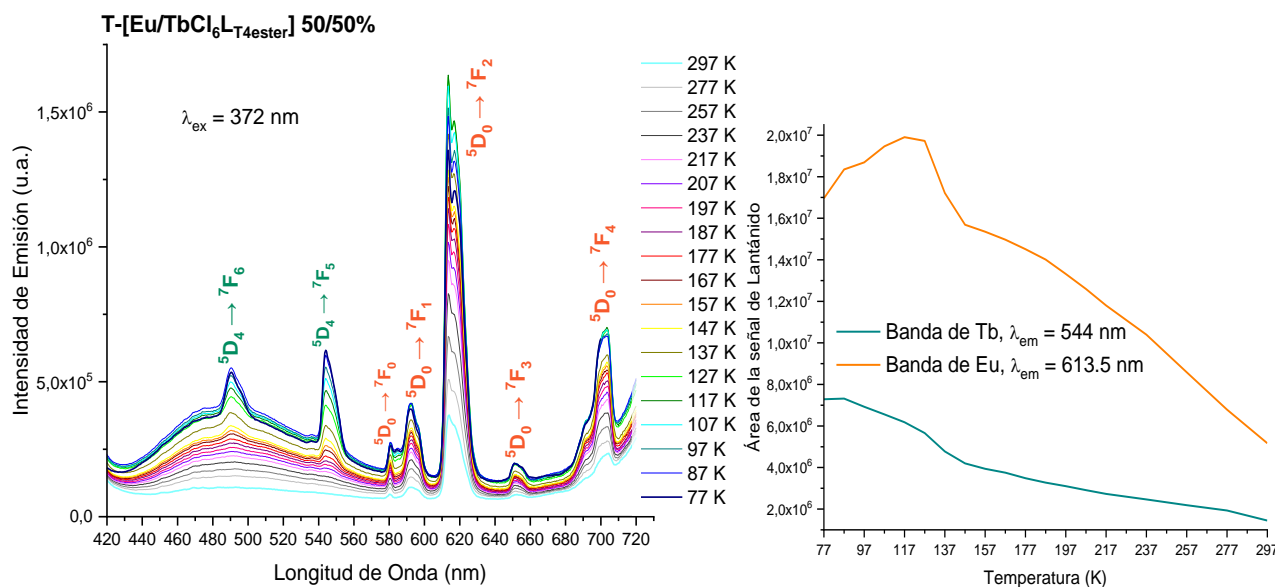


**Figura 2.86.** Espectros de emisión de  $T\text{-}[\text{TbCl}_3\text{LT}_4\text{ester}]$  y  $T\text{-}[\text{EuCl}_3\text{LT}_4\text{ester}]$  desde los 77 K hasta 297 K.



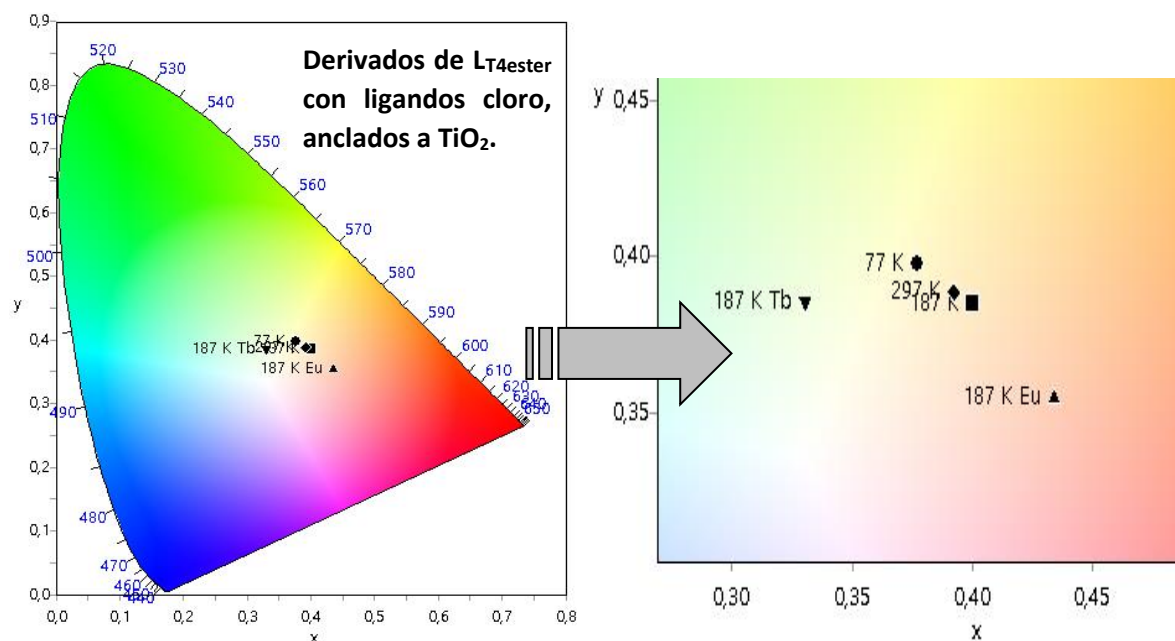
## 2. Discusión de Resultados / Results and Discussion.

Esto se verá por tanto también reflejado en el compuesto mixto, figura 2.87, donde las señales de terbio se ven solapadas con las atribuidas al ligando.



**Figura 2.87.** Espectros de emisión de  $T-[Eu/TbCl_6L_{T4ester}]$  50/50% desde los 77 K hasta 297 K y la gráfica que representa la variación del área de las transiciones de terbio y europio,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  respectivamente, frente a la temperatura.

Si se representa el compuesto anterior en un diagrama CIE lo que se obtiene es lo siguiente (figura 2.88).

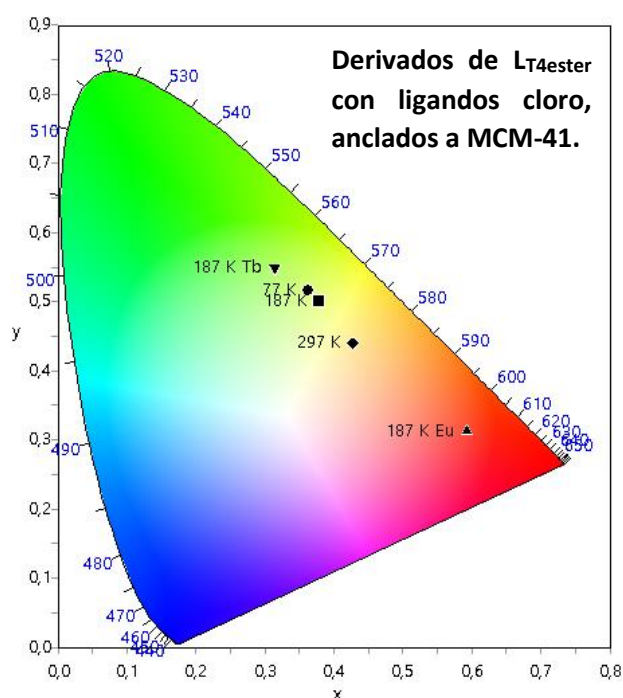


**Figura 2.88.** Diagramas CIE correspondientes a los complejos  $T-[TbCl_3L_{T4ester}]$  y  $T-[EuCl_3L_{T4ester}]$  a 187 K y  $T-[Eu/TbCl_6L_{T4ester}]$  50/50% a 77, 187 y 297 K.



Teniendo en cuenta que los resultados no son completamente fiables debido a la influencia del ruido, lo que se observa es que los colores de emisión ya no son tan puros, sino que presentan la contribución de una mezcla de ellos. Este efecto se debe principalmente a la señal atribuida al ligando que centrada en torno a 500 nm cuyo rango abarca desde el azul al verde. Lo que se observa es que la emisión de este compuesto entraría en la definición de luz blanca, aunque esta no sea muy intensa. Debemos recordar que la luz blanca artificial se puede obtener mediante la combinación de emisión azul, verde y roja, en este caso representadas en la fluorescencia del ligando, el terbio y el europio respectivamente. En la literatura se pueden encontrar ejemplos en los que, aprovechándose de la transferencia de energía poco efectiva del ligando al lantánido, obtienen complejos emisores de luz blanca. Por ejemplo Rao *et al.* presentan un MOF dopado con europio(III) y terbio(III) como emisor de luz blanca debido a la contribución de la emisión del ligando.<sup>21</sup>

Si comparamos los resultados obtenidos en el diagrama CIE de la figura 2.88 con el obtenido para sus análogos anclados en MCM-41 (figura 2.89), se observa que el complejo mixto presenta resultados relativamente mejores para ser empleados como sensor térmico, puesto que el cambio en el color de emisión al variar la temperatura es gradual. En este caso la transferencia de energía del ligando al metal es efectiva por lo que no se observa su fluorescencia.

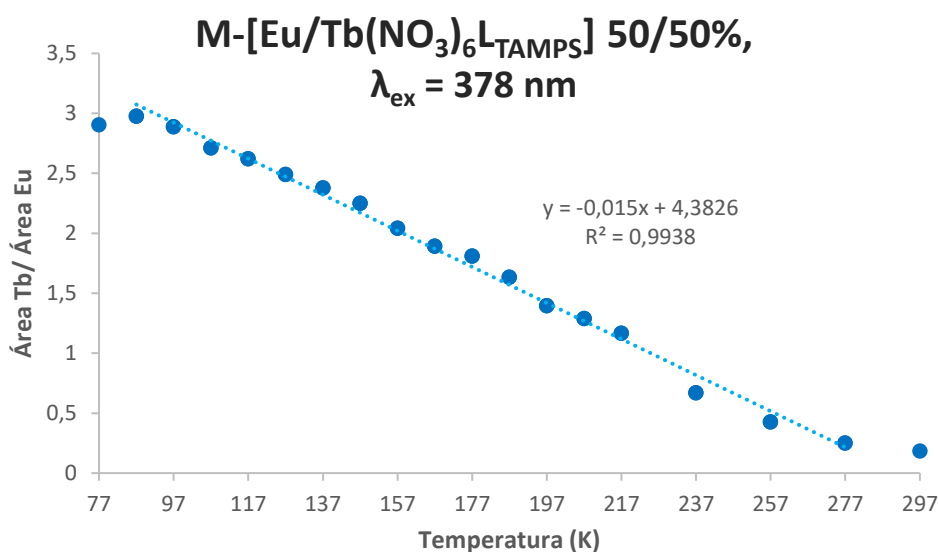


**Figura 2.89.** Diagramas CIE correspondientes a los complejos M-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] y M-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] a 187 K y M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4ester</sub>] 50/50% a 77, 187 y 297 K.

Si comparamos todos los resultados obtenidos para los compuestos mixtos sintetizados, tanto en TiO<sub>2</sub> como MCM-41, el que presenta mejores características como sensor de temperatura es M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50%. Además de presentar buenas propiedades luminiscentes y observarse claramente el cambio de color de verde a rosa al aumentar la temperatura, se obtiene una distribución lineal al representar el cociente del área de la transición principal del terbio entre la del europio frente a la temperatura. Es decir, al representar  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  /  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  frente a la temperatura se obtiene una

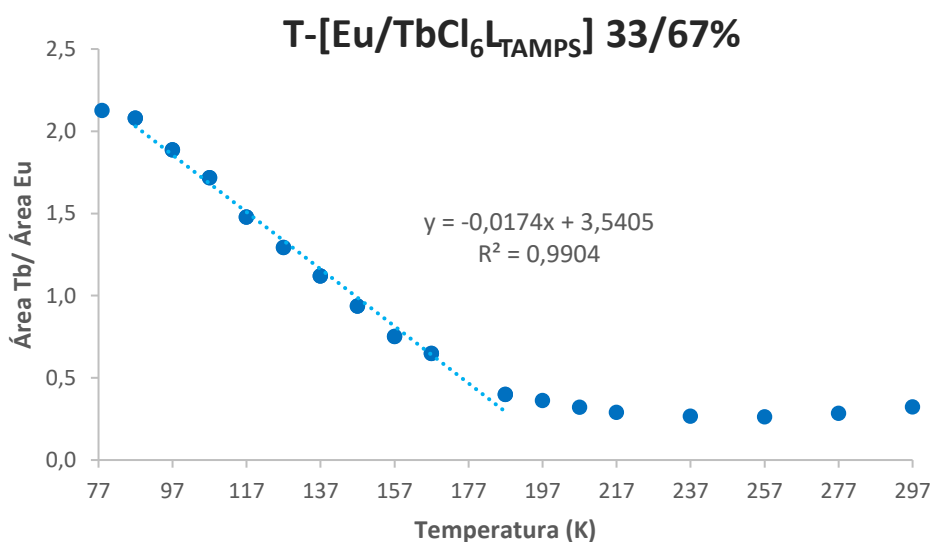


representación que se ajusta a una línea recta con  $R^2 = 0.9876$  para el rango completo. No obstante, su mayor linealidad viene dada en el rango de 87 a 277 K con un valor de  $R^2 = 0.9938$  (figura 2.90)



**Figura 2.90.** Representación de  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  frente a la temperatura de M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50%.

A modo de comparación, se presenta la relación observada para el compuesto T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 33/67%. Como se puede observar en la figura 2.91, su mayor comportamiento lineal con  $R^2 = 0.9904$  se encuentra en el rango de temperatura de 87 K a 187 K. Por lo tanto, a pesar de poder observar la evolución del color de emisión de este compuesto a simple vista, se comprueba que su rango efectivo realmente es menor del deseado.



**Figura 2.91.** Representación de  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  frente a la temperatura para T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 33/67%.





También cabe destacar que todos los complejos derivados de  $L_{T3OH}$  presentar buenas propiedades luminiscentes y, al representar el cociente del área de sus transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  /  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  frente a la temperatura, da lugar a un comportamiento sigmoidal. En la tabla 2.6 se presentan los rangos de temperatura en el que serían efectivos como sensores de temperatura debido a que presentan una distribución lineal.

**Tabla 2.6.** Rangos de temperatura que presentan tendencia lineal para los siguientes compuestos.

Compuestos	Rango de Temperatura (K)
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>T3OH</sub> ]	157 - 237
M-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>T3OH</sub> ]	147 - 217
T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>T3OH</sub> ]	177 - 257
T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>T3OH</sub> ]	167 - 217

Se ha querido comprobar las características que presentan estos materiales dopados como sensores de amoníaco gas por ser una molécula pequeña con interés en ser detectada a nivel industrial especialmente en caso de fugas o de formación en determinados procesos. Para ello se ha comparado el espectro de emisión en presencia y ausencia de gas de amoníaco. En primer lugar, se ha medido la luminiscencia del sólido en un tubo de cuarzo y posteriormente, tras realizar ciclos de amoníaco gas y vacío se ha repetido la medida de emisión del compuesto. No obstante, no podemos afirmar que los cambios observados en el espectro sean debidos a la presencia de amoníaco. Al realizar las medidas en estado sólido, la disposición de este en el tubo empleado puede generar cambios en la intensidad de emisión. Es por ello que se debería de realizar las medidas en un sistema en continuo, es decir, exponer la muestra en un ambiente de amoníaco sin necesidad de manipulación y así garantizar que los cambios observados son debidos a la presencia de moléculas de amoníaco. Estas pruebas se han realizado para M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>], M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>], M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] y M-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>], por ser compuestos que presentan buenas propiedades luminiscentes a temperatura ambiente.

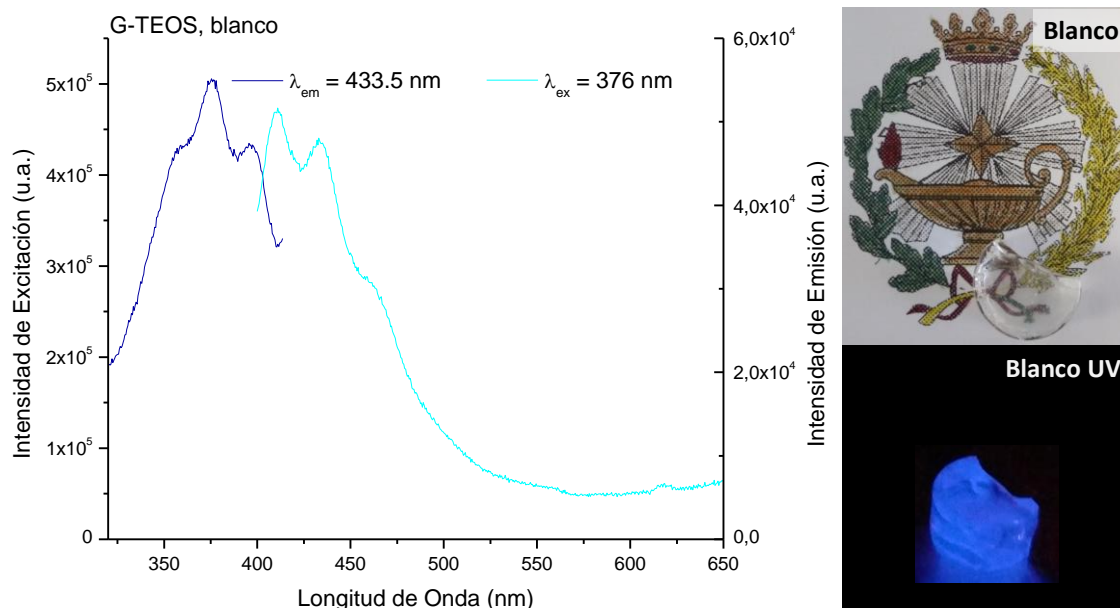
### 2.7.7. Xerogeles dopados con complejos metálicos.

Debemos recordar que la caracterización y medidas de propiedades tan solo se han realizado a los compuestos en forma de xerogel. Éste presenta mejores propiedades luminiscentes que el gel, probablemente debido al contenido de disolvente de éste último, que puede dar lugar a la desactivación de la luminiscencia de los lantánidos por las vibraciones correspondientes a las moléculas de disolvente, especialmente el grupo -OH del etanol.

Curiosamente cuando observamos bajo la lámpara los xerogeles dopados obtenidos, se comprueba que todos aquellos que presentan emisión lo hacen de color verde, aunque contengan europio. Esto que en principio nos desconcertó, al realizar las medidas se observa que la emisión no es debida al lantánido, o al menos no principalmente, sino probablemente a la matriz.

La matriz sin dopar presenta emisión de color azul bajo la lámpara UV (365 nm) y al medirlo se observa que presenta emisión de 433 a 460 nm con un máximo de excitación en torno a 376 nm (figura 2.92).



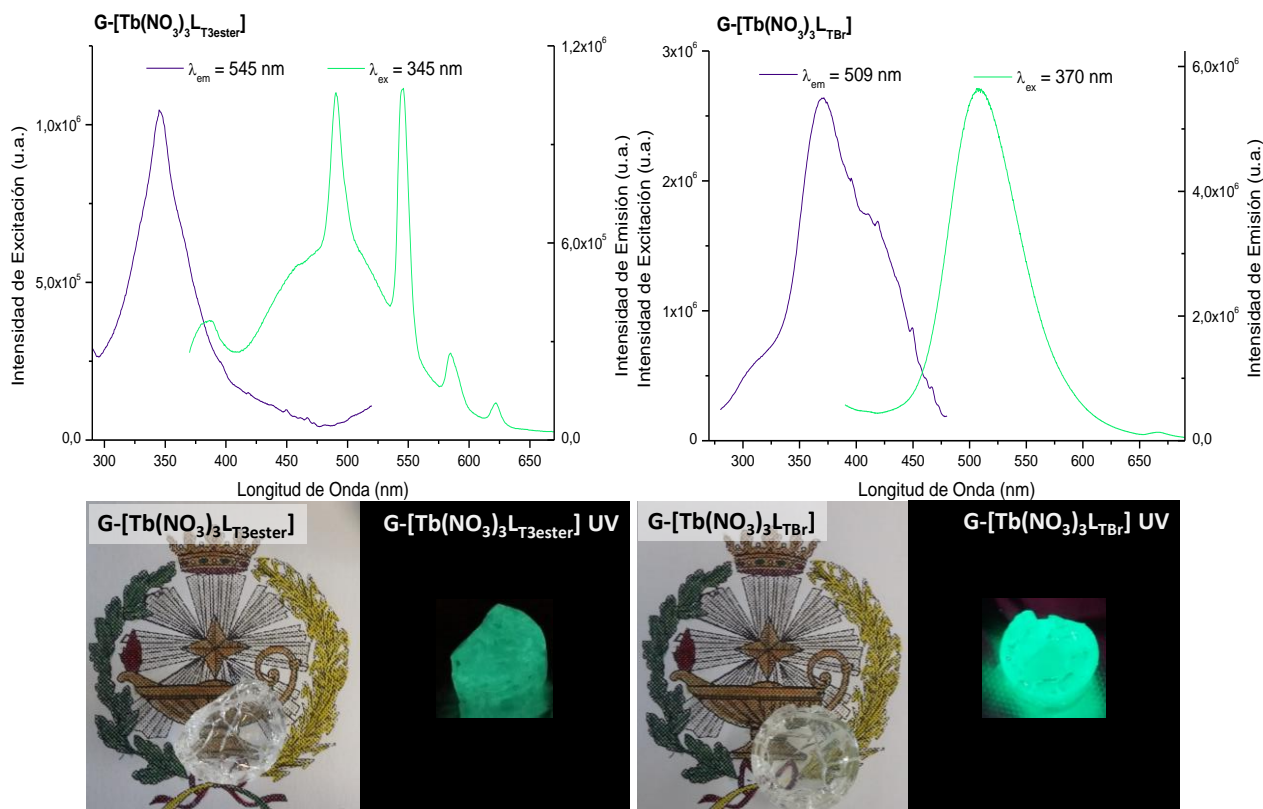


**Figura 2.92.** Espectro de excitación, emisión e imágenes del xerogel bajo luz visible y UV (365 nm).

Una vez introducido el complejo lantánido, se confirma en los estudios de luminiscencia que la banda de emisión de la matriz se desplaza hacia 500 nm. En la figura 2.93 se presentan los espectros de emisión y excitación de los compuestos G-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LT<sub>3</sub>ester] y G-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LT<sub>Br</sub>]. Llama la atención que el xerogel dopado con [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LT<sub>Br</sub>] presenta muy buenas propiedades luminiscentes a pesar de encontrarse dopado, proporcionalmente, con una cantidad muy pequeña de complejo ( $9.5 \cdot 10^{-5}$  mmol/mL). No obstante, su espectro de emisión no presenta aparentemente señales debidas al ion de terbio. Por el contrario, el xerogel dopado con [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LT<sub>3</sub>ester], además de presentar la señal asignada a la matriz en torno a 500 nm, presenta señales propias del ion de terbio. Esto puede ser debido a que este xerogel se encuentra dopado con una mayor concentración de complejo ( $3.8 \cdot 10^{-4}$  mmol/mL). Incluso al realizar la medida de emisión a  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  nm se observa claramente las señales debidas al ion de terbio junto con la debida a la matriz.

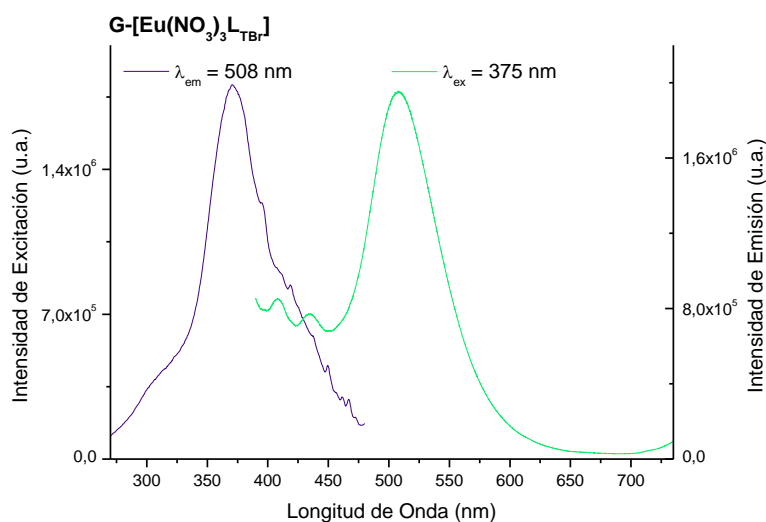






**Figura 2.93.** Espectro de excitación, emisión e imágenes de los xerogeles bajo luz visible y UV (365 nm) de los compuestos  $G-[Tb(NO_3)_3]_3L_{T3ester}$  y  $G-[Tb(NO_3)_3]_3L_{TBBr}$ .

Como se ha comentado anteriormente, los compuestos dopados con complejos de europio que presentan propiedades luminiscentes emiten en una tonalidad verdosa. En la figura 2.94 se presentan los espectros de excitación y emisión obtenidos para el compuesto  $G-[Eu(NO_3)_3]_3L_{TBBr}$ . Como se puede observar, son similares a los observados para su análogo de terbio  $G-[Tb(NO_3)_3]_3L_{TBBr}$ . Esta emisión se atribuye a la matriz pues se observa la misma banda para xerogeles dopados con complejos con ligandos distintos. Es decir, que su presencia probablemente da lugar a cambios en la red de silicio, provocando un cambio en las propiedades luminiscentes de ésta.



**Figura 2.94.** Espectro de excitación y emisión de  $G-[Eu(NO_3)_3]_3L_{TBBr}$ .



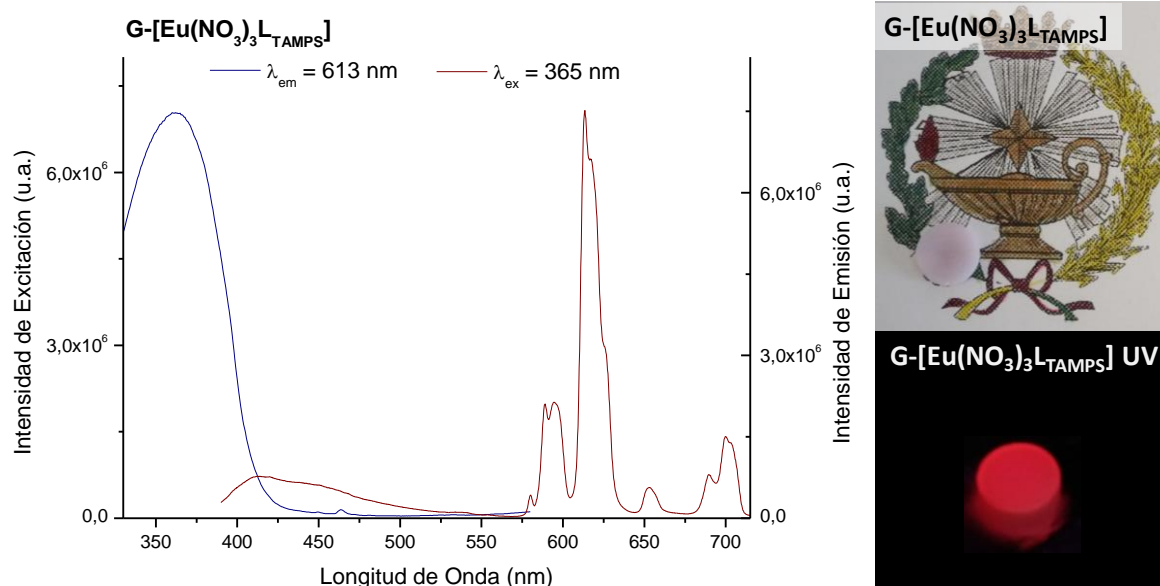
Los complejos con ligandos cloro presentan propiedades luminiscentes de menor intensidad. No obstante, en la mayoría de los xerogeles obtenidos tan solo se observa una leve emisión de color azul, dando la impresión de que la presencia de los complejos en estos casos merma las propiedades luminiscentes de la matriz. El orden aproximado de mayor a menor intensidad de emisión observada bajo la lámpara UV (365 nm) es:



El resto de xerogeles obtenidos presenta una leve emisión azulada.

Como ya se ha mencionado en la síntesis, se han obtenido xerogeles dopados con complejos derivados de  $L_{TAMPS}$  y  $L_{T4OH}$  a modo de prueba para observar si es necesaria la solubilidad de los complejos. Además, estos se han añadido en concentraciones mayores. Como resultado se han obtenido xerogeles en su mayoría opacos, probablemente debido a la falta de solubilidad de los complejos, aunque las propiedades luminiscentes mejoran notablemente. No obstante, el aspecto de los xerogeles es generalmente uniforme, lo que indica que los complejos se han integrado satisfactoriamente, y aparentemente de forma homogénea, en la red de silica.

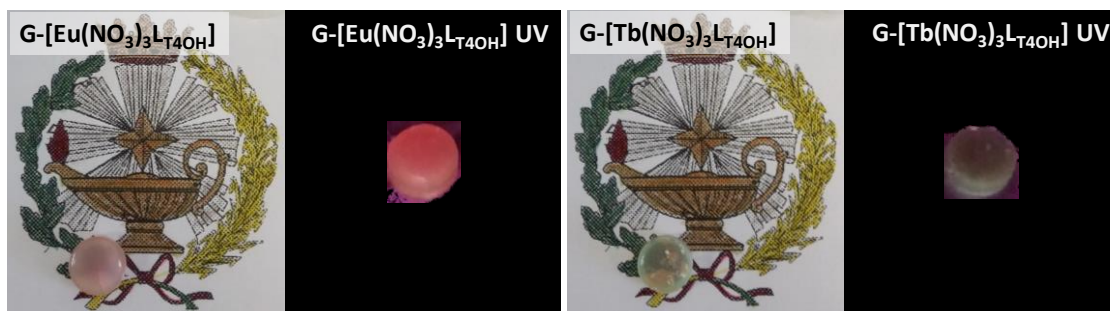
A continuación se presenta los resultados obtenidos para  $G-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  preparado con una concentración de 0.85 mg de complejo por mL de etanol empleado en la síntesis, es decir,  $9.6 \cdot 10^{-4}$  mmol/mL. En la figura 2.95 se puede observar como su espectro de emisión presenta claramente las bandas debidas al ion de europio y levemente la emisión debida a la matriz de silica. Este xerogel, presenta una de las mejores propiedades luminiscentes, no obstante, no es transparente.



**Figura 2.95.** Espectro de excitación, emisión e imagen del xerogel  $G-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  bajo luz visible y UV (365 nm).

En la figura 2.96 se presentan las fotografías obtenidas para  $G-[EuCl_3L_{T4OH}]$  y  $G-[TbCl_3L_{T4OH}]$ , preparados a una concentración de 0.56 mg/mL ( $9.6 \cdot 10^{-4}$  mmol/mL) y 0.75 mg/mL ( $1.1 \cdot 10^{-3}$  mmol/mL) respectivamente. Estos complejos son algo más solubles que el anterior de  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  obteniendo xerogeles algo más traslúcidos aunque con propiedades luminiscentes mucho peores, equiparables a las de los complejos.





**Figura 2.96.** Imágenes de los xerogeles G-[EuCl<sub>3</sub>LT<sub>4</sub>OH] y G-[TbCl<sub>3</sub>LT<sub>4</sub>OH] bajo luz visible y UV (365 nm).

Por tanto, como se ha planteado, la concentración de los complejos en los xerogeles juega un papel importante. Como trabajo futuro queda pendiente un estudio sobre la concentración óptima a emplear para estos compuestos, que nos permita obtener xerogeles transparentes con buenas propiedades luminiscentes.

## 2.8. Tiempos de Vida.

Se han medido los tiempos de vida de prácticamente todas las matrices dopadas con lantánidos sintetizadas, salvo para los xerogeles, para comprobar si es posible observar la transferencia de energía entre lantánidos. No obstante, los resultados obtenidos no nos han facilitado la interpretación de dichos procesos puesto que no se observa una tendencia clara en el comportamiento.

En algunos compuestos el tiempo de vida es de segundo orden, lo que nos puede indicar que el entorno del lantánido varía en la matriz. Al realizar las medidas a temperatura ambiente, los valores obtenidos para los iones de terbio no son fiables, puesto que en la mayoría de los compuestos estudiados no se llega a observar su emisión o la señal es muy débil en el fosforímetro.

En la tabla 2.7 se presentan los resultados obtenidos para M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LTAMPS], M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LTAMPS] y las distintas proporciones sintetizadas de M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>LTAMPS]. El resto de valores obtenidos se pueden encontrar en la tabla A.tvd de los anexos.

**Tabla 2.7.** Resultados obtenidos para los tiempos de vida.

Compuesto	Europio(III)			Terbio (III)		
	R <sup>2</sup>	τ <sub>1</sub> (ms)	τ <sub>2</sub> (ms)	R <sup>2</sup>	τ <sub>1</sub> (ms)	τ <sub>2</sub> (ms)
M-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LTAMPS]		1.2	0.548	---	---	---
M-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LTAMPS]	---	---	---		0.195	0.497
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LTAMPS] 5/95%	0.99560	0.805	---	0.99899	0.119	0.602
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LTAMPS] 33/67%	0.99780	0.753	---	0.99878	0.169	0.768
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LTAMPS] 50/50%	0.99860	0.641	---	0.99920	0.383	0.032
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LTAMPS] 67/33%	0.99848	0.709	---	0.99949	0.222	0.738
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LTAMPS] 95/5%	0.99849	0.687	---	0.99844	0.875	0.224



## 2.9. Estudios de Rendimientos Cuánticos.

Además de las propiedades luminiscentes, otro aspecto a tener en cuenta es el rendimiento cuántico de los compuestos, es decir, la eficacia de la emisión de los mismos. Además de que la mayoría de nuestros compuestos presentan una baja o nula solubilidad, la presencia de disolvente puede dar lugar a una desactivación de la emisión de los lantánidos. No obstante, realizar estas medidas en estado sólido conlleva un alto riesgo de contaminación de la esfera integradora por lo que no es recomendable. Es por ello que tan solo se han realizado dichas medidas de unos pocos compuestos.

Aunque el rendimiento cuántico intrínseco de los lantánidos (excitación directa de sus niveles excitados  $f-f^*$ ) es elevado, sus propiedades luminiscentes no son efectivas sin la presencia de un ligando antena.<sup>19</sup> En las siguientes tablas se presentan los resultados obtenidos para el rendimiento cuántico total (excitación del ligando antena), medido a temperatura ambiente. Estas medidas se han realizado por ahora tan sólo de matrices dopadas por la problemática anteriormente mencionada para realizar medidas en estado sólido y porque lo que más nos interesa es comprobar la influencia de las matrices empleadas.

En la tabla 2.8 se presentan los resultados obtenidos para los complejos de europio y terbio con el ligando  $L_{TAMPS}$  anclados tanto en MCM-41 como  $TiO_2$ . Como se puede observar, el rendimiento cuántico disminuye al anclar los complejos en titanía en comparación con los complejos anclados en sílica. En todos los casos la emisión de europio será la predominante, debido a que la medida se realiza a temperatura ambiente, y la proporción que presenta un mayor rendimiento cuántico es la de 33% de europio y 67% de terbio, motivo por el cual se pensó que se podía dar transferencia de energía. Se ha añadido a esta tabla de resultados el obtenido para el compuesto  $T-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  67/33%. A pesar de no observarse emisión debida al gadolinio, el resultado hace pensar que se produce una sensibilización de la emisión del ion de europio gracias a la presencia del gadolinio, ya que el rendimiento observado para este compuesto, es mucho mayor (13.6%) que el de  $T-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  (3.6%).

**Tabla 2.8.** Resultados de rendimientos cuánticos obtenidos para estos compuestos en estado sólido y temperatura ambiente.

Compuestos	Rendimiento Cuántico (%)			Compuestos	Rendimiento Cuántico (%)		
	Total [ $\lambda_{ex}$ en nm]	Eu	Tb		Total [ $\lambda_{ex}$ en nm]	Eu	Tb
M-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	6.9 [360]	6.9		T-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	3.6 [350]	3.6	
M-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	5.5 [350]		5.5	T-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	< 1 [350]		---
M-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	7.3 [354]	7.3		T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 33/67%	8 [375]	8	---
M-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	3.1 [342]		3.1	T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 50/50%	6.4 [375]	6.4	---
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 5/95%	11 [340]	9.2	1.8	T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 67/33%	7.1 [375]	7.1	---
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 33/67%	14.3 [340]	12.8	1.5	T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 33/67%	1 [350]	1	---
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 50/50%	8 [360]			T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 50/50%	< 1 [350]	---	---
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 67/33%	12.5 [340]	11.5	1	T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 67/33%	< 1 [350]	---	---
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 95/5%	11.1 [340]	11.1	< 1 %	T-[Eu/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 67/33%	13.6 [376]	13.6	



En la tabla 2.9 se presentan los resultados obtenidos para los compuestos con samario. Como se puede observar, el rendimiento no se llega a detectar, es menor que el límite del equipo empleado.

**Tabla 2.9.** Resultados de rendimientos cuánticos obtenidos para estos compuestos en estado sólido y temperatura ambiente.

Compuestos	Rendimiento Cuántico (%)		
	Total [ $\lambda_{\text{ex}}$ en nm]	Sm	Tb
M-[Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LTAMPS]	< 1	---	---
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LTAMPS] <b>5/95%</b>	< 1	---	---
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LTAMPS] <b>33/67%</b>	< 1	---	---
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LTAMPS] <b>50/50%</b>	< 1	---	---
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LTAMPS] <b>67/33%</b>	< 1	---	---
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LTAMPS] <b>95/5%</b>	< 1	---	---

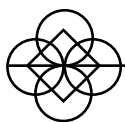
En la tabla 2.10 se presentan los resultados obtenidos para las distintas proporciones de M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>LT<sub>4</sub>OH] que al igual que los anteriores, no presentan un valor detectable por el equipo.

**Tabla 2.10.** Resultados de rendimientos cuánticos obtenidos para estos compuestos en estado sólido y temperatura ambiente.

Compuestos	Rendimiento Cuántico (%)		
	Total [ $\lambda_{\text{ex}}$ en nm]	Eu	Tb
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>4</sub> OH] <b>33/67%</b>	1 [330]	1	---
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>4</sub> OH] <b>50/50%</b>	< 1 [330]	< 1	---
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>4</sub> OH] <b>67/33%</b>	< 1 [330]	< 1	---







# 3. Parte Experimental.

---

Experimental Details.





### 3. Parte Experimental.

En este apartado se describen tanto las técnicas empleadas para la caracterización y estudio de propiedades químicas y físicas como la síntesis detallada de los ligandos y compuestos preparados.

#### 3.1. Equipos empleados.

##### 3.1.1. *Espectroscopia infrarroja (IR).*

Los espectros de infrarrojos se han realizado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One que cubre el rango de 4000 a 250  $\text{cm}^{-1}$  acoplado un accesorio de Reflexión interna Universal Atenuada (ATR). Esta técnica permite realizar con facilidad el análisis de sólidos, polvos, pastas, geles y líquidos. La muestra se coloca sobre el cristal (con índice de refracción elevado), el rayo IR pasa al accesorio y llega al cristal, donde se refleja internamente penetrando unas micras en la muestra y vuelve al detector que se encuentra alojado en el espectrómetro. Las absorbancias obtenidas son debidas únicamente a la muestra. En el rango de frecuencias de 400 a 250  $\text{cm}^{-1}$  las señales que se obtengan no son fiables debido a la propia absorción del ATR.

##### 3.1.2. *Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).*

Se han estudiado los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  {H} with. En el espectrómetro Bruker AV 400 a 400.16 MHz para  $^1\text{H}$  y 100.62 MHz para  $^{13}\text{C}$  {H} y en el Bruker AV 300 a 300 MHz para  $^1\text{H}$ . Los valores de desplazamientos químicos se expresan en  $\delta$  (ppm) usando como referencia externa el tetrametilsilano. El disolvente utilizado varía en función de la solubilidad del producto. Se han empleado deuterocloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ), metanol deuterado (MeOD), acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) y dimetilsulfóxido deuterado (DMSO).

##### 3.1.3. *Espectrometría de masas (EM).*

Los espectros de masas se han realizado usando un espectrómetro MALDI-Tof Microflex, con láser de  $\text{N}_2$  (337 nm, 3.68 eV) como fuente de ionización, con matriz DCTB (1,1-diciano-4-butilfenil-3-metilbutadieno) y utilizando las técnicas de MALDI<sup>+</sup> y MALDI<sup>-</sup>. También se ha empleado un MICROTOF-Q de ionización de electrospray empleando la técnica de ESI<sup>+</sup>. Los valores se expresan según la relación masa/carga (m/z).

##### 3.1.4. *Dispersión de Rayos X.*

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Los datos se han recogido a temperatura ambiente usando un difractómetro de marca RIGAKU, modelo "D-Max /2500" y provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40Kv y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación  $\text{CuK}\alpha_{1.2}$ . Condiciones de medida de 2Theta de 3° a 40°, step = 0.03° y t = 1 s/step.

#### **3.1.5. *Análisis elemental cuantitativo.***

El análisis elemental cuantitativo de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los compuestos obtenidos se ha llevado a cabo en un microanalizador Perkin Elmer 2400-Serie II.

#### **3.1.6. *Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).***

Las medidas de HRTEM y STEM HAADF se han llevado a cabo en el Laboratorio de Microscopía Avanzada (LMA), Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón (INA) en Zaragoza. Se ha empleado un FEI Tecnai con cañón de campo de emisión a 300 kV, los análisis de EDS se han obtenido con un detector EDAX. Su límite de detección se encuentra entre el 2% y el 3% en peso.

#### **3.1.7. *Termogravimetría (TGA).***

Las medidas de TGA se han realizado en una termobalanza de TA instruments, modelo SDT 2960, empleado atmósfera de nitrógeno de temperatura ambiente hasta los 600 °C y posteriormente aire sintético hasta alcanzar los 750 °C como condiciones experimentales.

#### **3.1.8. *Espectrofluorímetro.***

Los espectros de luminiscencia se han obtenido en un espectrofluorímetro Jobin-Yvon FluoroLog3-11 FL-3 empleando ventanas de 0.5-5 nm tanto para la excitación como para la emisión. Las medidas de tiempo de vida se realizaron en un fosforímetro Fluoromax que tiene una lámpara de Xenon de UV con una velocidad entre flashes entre 0.05 y 25 Hz. Las medidas se han realizado en estado sólido tanto a temperatura ambiente como a 77 K en tubos de cuarzo o entre portamuestras de cuarzo. También se ha empleado un criostato OptistatDN con baño de nitrógeno para realizar medidas de emisión y excitación, en estado sólido, a temperatura variable. Con este criostato se han alcanzado temperaturas de 77 K hasta temperatura ambiente (298 K).

Para realizar medidas en el rango del IR, se ha empleado un espectrofluorímetro Edinburgh Instruments FLS920 con módulo de detección de infrarrojo cercano, medidas realizadas en el grupo CMI de la Universidad de Utrecht. Para obtener mayor sensibilidad se ha empleado como detector un fotomultiplicador Hamamatsu R928. Las muestras se han medido en estado sólido, empleando un soporte específico para este equipo.

#### **3.1.9. *Espectroscopia de absorción Ultravioleta-Visible (UV).***

Los espectros de UV-Vis han sido medidos en un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 600. Las medidas se han realizado en estado sólido empleando una esfera

### 3.1.10. Rendimientos Cuánticos.

Los rendimientos cuánticos de emisión fueron medidos en un espectrómetro de Rendimiento Cuántico Absoluto de Fotoluminiscencia Hamamatsu C11347 en la Universidad de Murcia. El valor estimado de incertidumbre es el de  $\pm 5\%$  o mejor.

### 3.2. Materiales.

Los reactivos empleados en la síntesis de los ligandos y compuestos, han sido usados en su forma comercial, sin tratamientos previos. En caso de no estar indicado, los reactivos empleados se encuentran en más de un 98% de pureza. Las reacciones se llevan a cabo en atmósfera no controlada, salvo que se indique lo contrario.

### 3.3. Síntesis de los ligandos orgánicos.

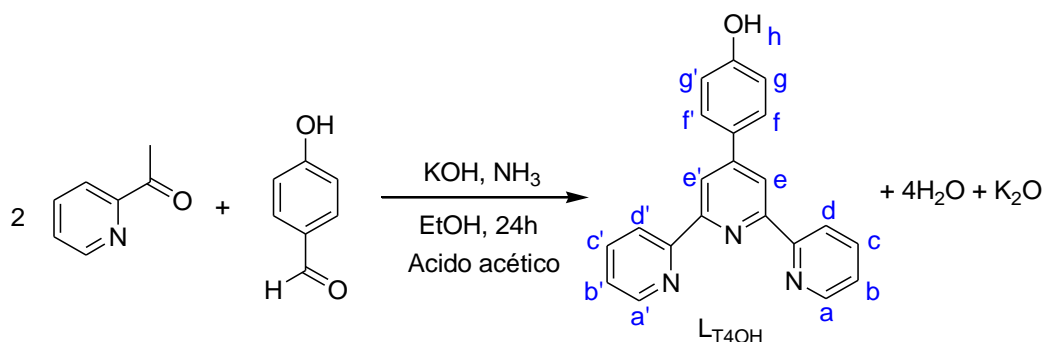
A continuación, se describe la síntesis de los ligandos orgánicos empleados en este trabajo. Para simplificar el seguimiento del mismo, se empleará un código en el que *L* significa *ligando* y el subíndice que aparece a continuación especificará de qué ligando y grupo funcional se trata. De este modo, el subíndice *T* corresponderá a los ligandos con base de *terpiridina* mientras que el subíndice *F* se empleará para los derivados de *1,10-fenantrolinas*. Por ejemplo, el ligando *4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina* se abreviará como *L<sub>T4OH</sub>* ya que esta fenil terpiridina se encuentra sustituida en la posición 4 del fenilo con un grupo OH.

Además de estos ligandos, se han sintetizado otros con puente de piridina a los que designaremos como *L<sub>P</sub>* seguido del código de los ligandos unidos a la piridina puente. Por ejemplo, el ligando *2,6-bis[quinolein-O-metil]piridina* se abreviará como *L<sub>PQ</sub>* ya que consiste en dos derivados de quinoleína unidos por un puente de piridina.

#### 3.3.1. *Derivados de 4'-fenilterpiridina.*

##### Síntesis de 4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina (*L<sub>T4OH</sub>*).<sup>53</sup>

Se mezclan 2.50 g (20.05 mmoles) de 4-hidroxibenzaldehído al 98% de pureza con 50 mL de EtOH, dando una disolución ligeramente amarillenta. A continuación, se añaden gota a gota 4.6 mL (40.10 mmoles) de 2-acetilpiridina, 2.56 g (40.10 mmoles) de KOH al 90% y 3.3 mL (50.68 mmoles) de una disolución de NH<sub>3</sub> al 30%. Al añadir el KOH la disolución pasa a un color rojo que se va oscureciendo con el tiempo. Una vez transcurridas 24 h, se acidifica la disolución con ácido acético glacial hasta observar la aparición de un sólido de color claro que es el producto deseado (figura 3.1).



**Figura 3.1.** Síntesis de 4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina. El ligando presenta la nomenclatura para su posterior asignación.

Una vez se observa que no se forma más precipitado, se filtra la disolución y el sólido obtenido se recrystaliza en EtOH. De esta forma, se obtienen 1.63 g (5.01 mmol, 25%), valor aceptable de acuerdo con la literatura empleada.<sup>53</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO):**  $\delta$  9.91 (s, 1H, H<sub>h</sub>), 8.76 (ddd,  $J$  = 4.7, 1.7, 0.9 Hz, 2H, H<sub>a</sub>, a'), 8.67-8.65 (m, 2H, H<sub>d</sub>, d'), 8.66 (s, 2H, H<sub>e</sub>, e'), 8.03 (td,  $J$  = 7.7, 1.8 Hz, 2H, H<sub>c</sub>, c'), 7.83 – 7.77 (m, 2H, H<sub>f</sub>, f'), 7.52 (ddd,  $J$  = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 2H, H<sub>b</sub>, b'), 7.01 – 6.94 (m, 2H, H<sub>g</sub>, g') ppm.

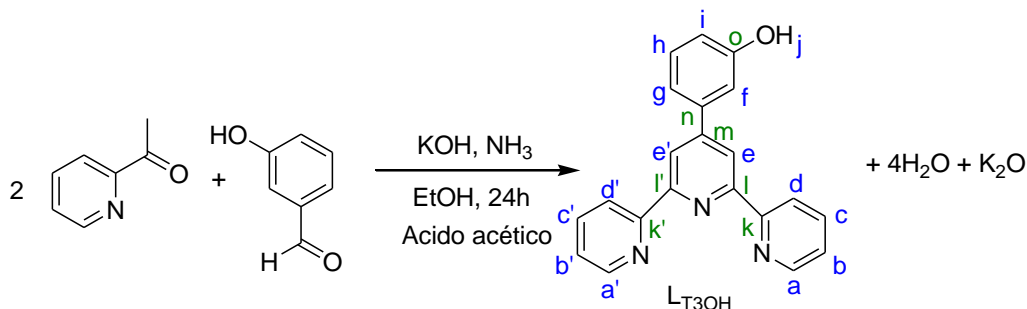
**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 325; obtenido,  $m/z$  (%) 326 (100, [M+H]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3053, 2803, 2591, 1604, 1590, 1582, 1567, 1547, 1520, 1468, 1440, 1393, 1284, 1226, 1037, 892, 834, 789, 568, 514.

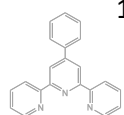
**Análisis Elemental de C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O:** calculado C, 77.52; H, 4.65; N, 12.91; obtenido C, 76.99; H, 4.62; N, 12.52.

#### Síntesis de 4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina (L<sub>T3OH</sub>).

La preparación de este compuesto se realiza de la misma manera que para 4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina, sin embargo, en esta ocasión se adiciona 3-hidroxibenzaldehído al 97% en lugar del 4-hidroxibenzaldehído (figura 3.2). Se mezclan 2.52 g (20.00 mmol) de 3-hidroxibenzaldehído al 97%, 4.5 mL (40.09 mmol) de 2-acetilpiridina, 2.49 g (40.01 mmol) de KOH al 90% y 3.2 mL (50.56 mmoles) de disolución de NH<sub>3</sub> al 30%. En este caso se aíslan 2.16 g (6.65 mmol, 32%), ligeramente mayor que para L<sub>T4OH</sub>.



**Figura 3.2.** Síntesis de 4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina. El ligando presenta la nomenclatura empleada posteriormente en su caracterización.



**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO):**  $\delta$  9.76 (s, 1H, H<sub>j</sub>), 8.76 (ddd,  $J$  = 4.8, 1.7, 0.9 Hz, 2H, H<sub>a</sub>, a'), 8.71 – 8.64 (m, 4H, H<sub>d</sub>, d', e, e'), 8.04 (td,  $J$  = 7.7, 1.8 Hz, 2H, H<sub>c</sub>, c'), 7.53 (ddd,  $J$  = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H, H<sub>b</sub>, b'), 7.44 – 7.29 (m, 3H H<sub>h</sub>, g, f), 6.93 (ddd,  $J$  = 7.9, 2.4, 1.1 Hz, 1H, H<sub>i</sub>) ppm.

**RMN-<sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO):**  $\delta$  158.19 (C<sub>o</sub>), 155.62 (C<sub>l</sub>, l'), 154.89 (C<sub>k</sub>, k'), 149.45 (C<sub>m</sub>), 149.35 (C<sub>a</sub>, a'), 138.69 (C<sub>n</sub>), 137.47 (C<sub>c</sub>, c'), 130.56 (C<sub>h</sub>), 124.53 (C<sub>b</sub>, b'), 120.89 (C<sub>d</sub>, d'), 117.76 (C<sub>e</sub>, e'), 117.42 (C<sub>g</sub>), 116.59 (C<sub>i</sub>), 113.32 (C<sub>f</sub>) ppm.

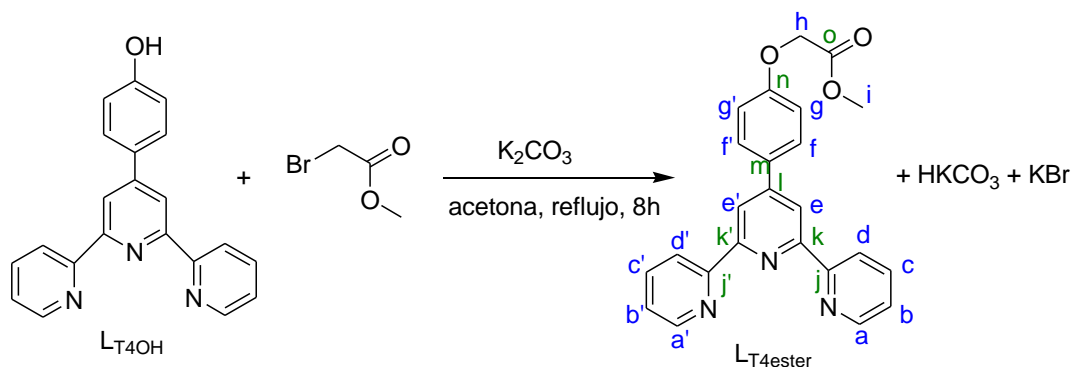
**EM (ESI/etanol):** calculado, 325; obtenido,  $m/z$  (%) 348 (100, [M+Na]<sup>+</sup>) y 326 (17, [M+H]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3047, 2642, 1604, 1581, 1565, 1544, 1492, 1462, 1439, 1398, 1321, 1288, 1235, 1202, 1038, 1002, 871, 788, 772, 734, 688, 627, 588, 406.

**Análisis Elemental de C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O:** calculado C, 77.52; H, 4.65; N, 12.91; obtenido C, 77.22; H, 4.37; N, 12.90.

#### Síntesis de metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato (L<sub>T4ester</sub>).

Se mezclan 0.10 g (0.32 mmol) de L<sub>T4OH</sub> en reflujo de acetona dando una suspensión de color beis. A continuación, se adicionan 41.0 mg (0.30 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, quedando una disolución de color naranja con una suspensión beis. A continuación, se añaden 0.029 mL (0.32 mmol) de bromoacetato de metilo y con el tiempo da lugar a una suspensión blanca en una disolución amarilla (figura 3.3).



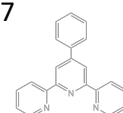
**Figura 3.3.** Esterificación de la 4'-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)-fenol. L<sub>T4ester</sub> presenta la nomenclatura empleada para en su caracterización.

Tras dejar la reacción a reflujo durante 8 h, se filtra el sólido presente (restos de base sin reaccionar) y la disolución resultante se evapora a mínimo volumen y se enfría para favorecer la formación de sólido. Por último, el sólido resultante se filtra, se lava con acetona fría y se seca. De esta forma, se obtienen 105.5 mg (0.26 mmol, 83%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO):**  $\delta$  8.76 (d,  $J$  = 3.9 Hz, 2H, H<sub>a</sub>, a'), 8.67 (s, 2H, H<sub>e</sub>, e'), 8.66 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H, H<sub>d</sub>, d'), 8.03 (td,  $J$  = 7.8, 1.7 Hz, 2H, H<sub>c</sub>, c'), 7.89 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H, H<sub>f</sub>, f'), 7.52 (ddd,  $J$  = 7.5, 4.8, 1.0 Hz, 2H, H<sub>b</sub>, b'), 7.14 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H, H<sub>g</sub>, g'), 4.92 (s, 2H, H<sub>h</sub>), 3.73 (s, 3H, H<sub>i</sub>) ppm.

**RMN-<sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO):**  $\delta$  169.07 (C<sub>o</sub>), 158.74 (C<sub>n</sub>), 155.59 (C<sub>k</sub>, k'), 155.01 (C<sub>j</sub>, j'), 149.31 (C<sub>a</sub>, a'), 148.90 (C<sub>l</sub>), 137.42 (C<sub>c</sub>, c'), 130.36 (C<sub>m</sub>), 128.25 (C<sub>f</sub>, f'), 124.47 (C<sub>b</sub>, b'), 120.90 (C<sub>d</sub>, d'), 117.40 (C<sub>e</sub>, e'), 115.36 (C<sub>g</sub>, g'), 64.62 (C<sub>h</sub>), 51.86 (C<sub>i</sub>) ppm.

**EM (ESI/acetona):** calculado, 397; obtenido,  $m/z$  (%) 420 (100, [M+Na]<sup>+</sup>), 398 (3, [M+H]<sup>+</sup>).

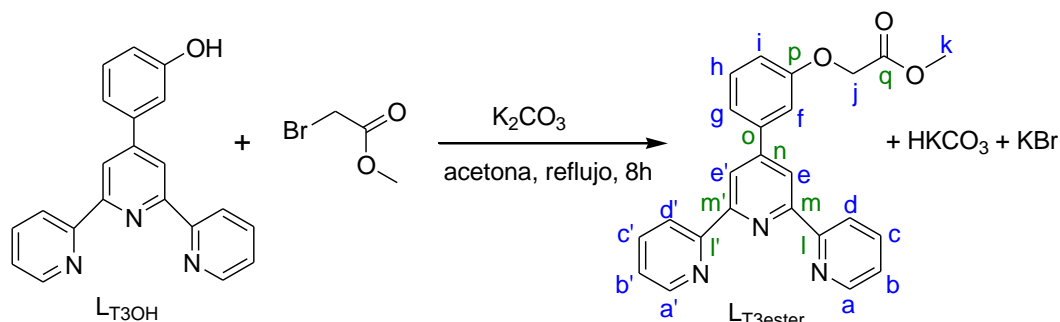


**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3052, 3017, 2950, 1726, 1603, 1582, 1566, 1516, 1467, 1438, 1421, 1389, 1318, 1307, 1296, 1219, 1182, 1076, 988, 883, 839, 790, 730, 601, 524, 402.

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ :** calculado C, 72.53; H, 4.82; N, 10.57; obtenido C, 72.37; H, 4.47; N, 10.66.

Síntesis de metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato ( $\text{L}_{\text{T3ester}}$ ).

El procedimiento es igual que para  $\text{L}_{\text{T4ester}}$  salvo que en este caso se parte de  $\text{L}_{\text{T3OH}}$  (figura 3.4).



**Figura 3.4.** Esterificación de la 4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina.  $\text{L}_{\text{T3ester}}$  presenta la nomenclatura empleada en la asignación de protones.

Al mezclar  $\text{L}_{\text{T3OH}}$  (231.7 mg, 0.71 mmol) en acetona con el carbonato de potasio (146.4 mg, 1.06 mmol) da lugar a una disolución amarillenta. Tras añadir el bromoacetato de metilo (64  $\mu\text{L}$ , 0.71 mmol) se observa una disolución amarilla pálida con una suspensión de un sólido fino y blanco (restos de carbonato). Tras filtrar el carbonato, se evaporan las aguas madres a sequedad, obteniendo 197.9 mg (0.50 mmol, 70%) de producto.

**RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  8.78 – 8.64 (m, 6H,  $\text{H}_a$ ,  $a'$ ,  $d$ ,  $d'$ ,  $e$ ,  $e'$ ), 7.97 (td,  $J$  = 7.8, 1.6 Hz, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $c'$ ), 7.53 – 7.49 (m, 2H,  $\text{H}_h$ ,  $g$ ), 7.46 (dd,  $J$  = 11.2, 5.8 Hz, 2H,  $\text{H}_b$ ,  $b'$ ), 7.41 – 7.37 (m, 1H,  $\text{H}_f$ ), 7.10 – 7.05 (m, 1H,  $\text{H}_i$ ), 4.81 (s, 2H,  $\text{H}_j$ ), 3.78 (s, 3H,  $\text{H}_k$ ) ppm.

**RMN- $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  170.33 ( $\text{C}_q$ ), 159.62 ( $\text{C}_p$ ), 157.11 ( $\text{C}_m$ ,  $m'$ ), 156.66 ( $\text{C}_l$ ,  $l'$ ), 150.70 ( $\text{C}_n$ ), 150.29 ( $\text{C}_a$ ,  $a'$ ), 141.06 ( $\text{C}_o$ ), 138.16 ( $\text{C}_c$ ,  $c'$ ), 131.50 ( $\text{C}_h$ ), 125.25 ( $\text{C}_b$ ,  $b'$ ), 122.05 ( $\text{C}_d$ ,  $d'$ ), 121.33 ( $\text{C}_g$ ), 119.56 ( $\text{C}_e$ ,  $e'$ ), 116.55 ( $\text{C}_i$ ), 114.02 ( $\text{C}_f$ ), 66.07 ( $\text{C}_j$ ), 52.74 ( $\text{C}_k$ ) ppm.

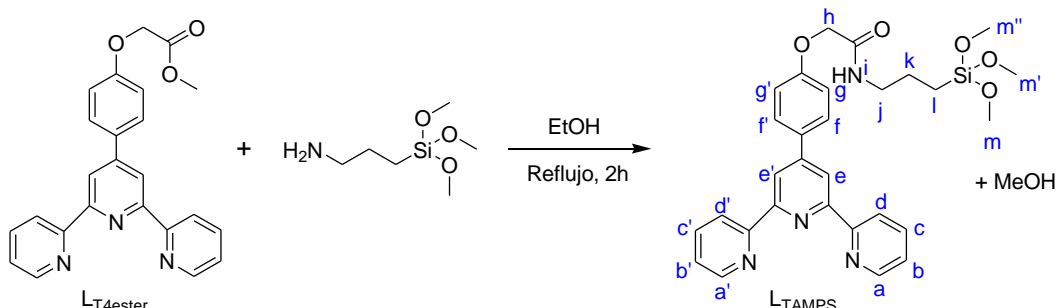
**EM (ESI, Alta Resolución (HR)/acetonitrilo):** calculado, 397.1426; obtenido,  $m/z$  (%) 420.1327 (100,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ), 398.1491 (16,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3055, 2953, 1775, 1753, 1730, 1602, 1584, 1567, 1547, 1467, 1434, 1389, 1281, 1191, 1176, 1072, 990, 860, 785, 765, 732, 688, 625, 398.

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ :** calculado C, 72.53; H, 4.82; N, 10.57; obtenido C, 71.89; H, 5.09; N, 10.44.

### Obtención de (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida ( $L_{TAMPS}$ ).

Se añaden en cantidades estequiométricas  $L_{T4ester}$  y 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMPS), 1,01 g (2,54 mmol) y 0,45 mL (2,54 mmol) respectivamente. Se dejan en agitación durante 2 h a reflujo de EtOH (figura 3.5).



**Figura 3.5.** Esquema de reacción de formación de (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida ( $L_{TAMPS}$ ). También viene representada la nomenclatura para la asignación de protón.

Se evapora el disolvente a sequedad obteniendo un aceite de color marrón.

**RMN- $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 8.79 – 8.64 (m, 6H, Ha, a', e, e', d, d'), 7.96 – 7.83 (m, 4H, Hc, c', f, f'), 7.35 (dd,  $J$  = 6.5, 4.8 Hz, 2H, Hb, b'), 7.05 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H, Hg, g'), 4.70 (s, 2H, Hh), 4.31 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 3.72 (dd,  $J$  = 14.0, 6.9 Hz, 1H), 1.32 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H), 1.29 – 1.18 (m, 5H) ppm. El resto de las señales no se logran asignar con exactitud.

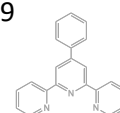
**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 586; obtenido,  $m/z$  (%) 412 (38,  $[M-R+2H]^+$  y 332 (43,  $[M-pR+Na+H]^+$ ), siendo R:  $CH_2Si(OMe)_3$  y pR:  $OCH_2CONH(CH_2)_3Si(OMe)_3$ .

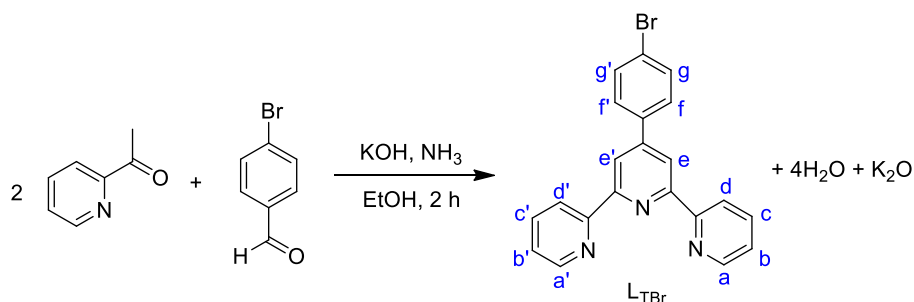
**IR:**  $\nu(cm^{-1})$  = 1661, 1604, 1583, 1567, 1542, 1512, 1467, 1440, 1419, 1390, 1091, 830, 790.

**Análisis Elemental de  $C_{29}H_{32}N_4O_5Si$ :** calculado C, 63.95; H, 5.92; N, 10.29; obtenido C, 63.49; H, 5.51; N, 10.67.

### Síntesis de 4'-(4-bromofenil)-2',2':6',2''-terpiridina ( $L_{TBr}$ ).<sup>53</sup>

Sobre 100 mL de EtOH se adiciona KOH (3.08 g, 54.89 mmol), disolución de  $NH_3$  al 30% (5.8 mL, 91.65 mmol) y 4-bromobenzaldehído (3.71 g, 20.05 mmol). Cuando todos los reactivos están disueltos, se adiciona 2-acetilpiridina (4.49 mL, 40.00 mmol) y se deja en agitación durante 2 h a temperatura ambiente (figura 3.6). Se obtiene un precipitado que se filtra y recrystaliza en EtOH. Se aíslan 3.49 g (9.02 mmol, 45%) de producto.





**Figura 3.6.** Síntesis de  $L_{TBr}$ . Presenta la nomenclatura empleada en su caracterización.

**RMN- $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  8.75 – 8.61 (m, 6H, Ha, a', d, d', e, e'), 7.88 (td,  $J$  = 7.8, 1.5 Hz, 2H, Hc, c'), 7.78 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H, Hg, g'), 7.63 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H, Hf, f'), 7.36 (dd,  $J$  = 6.8, 5.1 Hz, 2H, Hb, b') ppm.

**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 387; obtenido,  $m/z$  (%) = 410 (13,  $[M+Na]^+$ ), 388 (23,  $[M+H]^+$ ).

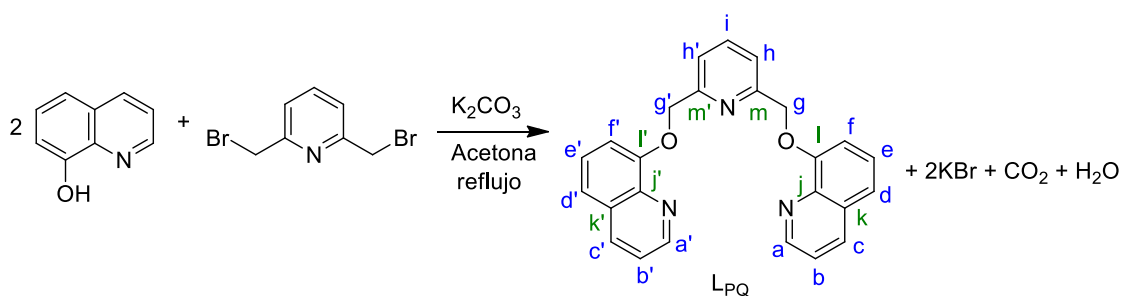
**IR:**  $\nu(cm^{-1})$  = 1667, 1605, 1583, 1566, 1541, 1489, 1467, 1443, 1408, 1379, 1295, 1265, 1073, 1037, 1007, 848, 819, 785, 733.

**Análisis Elemental de  $C_{21}H_{14}N_3Br$ :** calculado C, 64.96; H, 3.63; N, 10.82; obtenido C, 65.03; H, 3.52; N, 11.22.

### 3.3.2. Ligandos con puente de piridina.

#### Síntesis de 2,6-bis[quinolein-O-metil]piridina ( $L_{PQ}$ ).

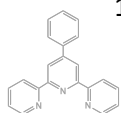
Se mezclan en acetona 8-hidroxiquinoleína (173.3 mg, 1.19 mmol) y  $K_2CO_3$  (154.3 mg, 1.18 mmol). Tras unos 10 min queda una suspensión blanca con la disolución amarilla. A continuación, se añade 2,6-bromometilpiridina (158.1 mg, 0.60 mmol) y se deja a reflujo durante 24 h (figura 3.7).



**Figura 3.7.** Esquema de síntesis de  $L_{PQ}$ . Presenta la nomenclatura empleada para su posterior caracterización.

El primer sólido filtrado son los restos de carbonato. Las aguas madres se concentran a mínimo volumen y se añade éter para favorecer la aparición de un precipitado rosado. Se obtienen 122.3 mg (0.31 mmol, 52%) de producto.

**RMN- $^1H$  (400 MHz,  $CD_3CN$ ):**  $\delta$  8.90 (dd,  $J$  = 4.1, 1.7 Hz, 2H, Ha, a'), 8.25 (dd,  $J$  = 8.3, 1.7 Hz, 2H, Hc, c'), 7.88 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H, Hi), 7.65 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, Hh, h'), 7.54 – 7.46 (m, 6H, He, e', d, d', b, b'), 7.27 (dd,  $J$  = 6.8, 2.1 Hz, 2H, Hf, f'), 5.43 (s, 4H, Hg, g') ppm.





**RMN-<sup>13</sup>C (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  157.83 (Cm, m'), 155.31 (Cl, l'), 150.25 (Ca, a'), 140.22 (Cj, j'), 138.92 (Ci), 136.83 (Cc, c'), 130.57 (Ck, k'), 127.71 (Cb, b'), 122.88 (Ce, e'), 122.14 (Ch, h'), 121.31 (Cd, d'), 111.12 (Cf, f'), 72.37 (Cg, g') ppm.

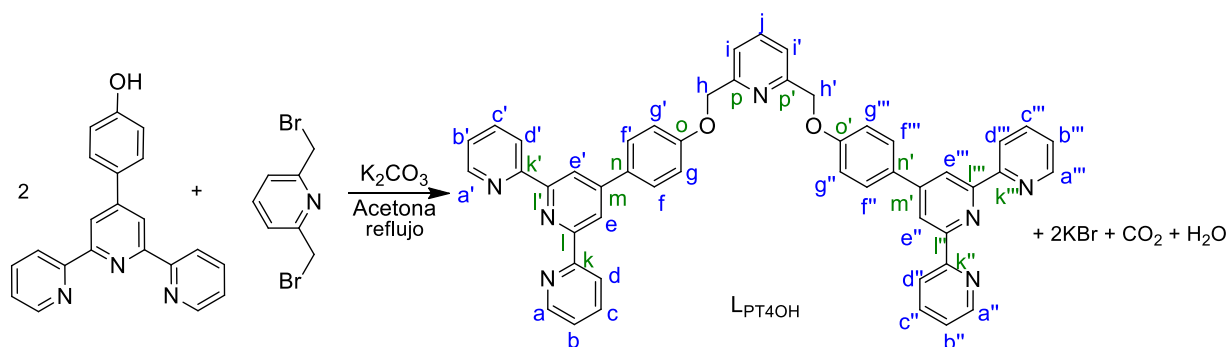
**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 393; obtenido, m/z (%) 432 (10, [M+K]<sup>+</sup>), 416 (100, [M+Na]<sup>+</sup>) y 394 (50, [M+H]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3043, 2900, 1710, 1596, 1569, 1498, 1473, 1375, 1317, 1258, 1183, 1102, 1082, 988, 820, 789, 752.

**Análisis Elemental de C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>:** calculado C, 76.32; H, 4.87; N, 10.68; obtenido C, 76.02; H, 4.65; N, 10.35.

#### Síntesis de 2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina (L<sub>PT4OH</sub>).

Se mezclan 4-hidroxifenilterpiridina (203.3 mg, 0.62 mmol) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (82.3 mg, 0.63 mmol) en acetona. Tras unos 10 min queda una suspensión beis y la disolución naranja. A continuación, se añade 2,6-bromometilpiridina (81.3 mg, 0.31 mmol) y se deja a reflujo durante 24 h (figura 3.8).



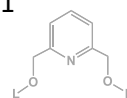
**Figura 3.8.** Esquema de síntesis de L<sub>PT4OH</sub>. Presenta la nomenclatura empleada para su posterior caracterización.

En este caso el sólido filtrado son los restos de carbonato y el producto formado. Tras lavar dicho sólido con abundante agua y secarlo bien se obtienen 204.4 mg (0.27 mmol, 88%) de producto, un sólido marrón claro.

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  8.76 – 8.63 (m, 12H, Ha, a', a'', a''', e, e', e'', e''', d, d', d'', d'''), 7.94–7.84 (m, 8H, Hf, f', f'', f''', c, c', c'', c'''), 7.80 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, Hj), 7.52 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, Hi, i'), 7.34 (ddd,  $J$  = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 4H, Hb, b', b'', b'''), 7.13 (dd,  $J$  = 11.5, 8.6 Hz, 4H, Hg, g', g'', g'''), 5.32 (s, 4H, Hh, h', h'', h''') ppm.

**RMN-<sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  159.42 (Co, o'), 156.79, 156.51, 156.01, 149.80 (Cm, m'), 149.26 (Ca, a', a'', a'''), 137.93 (Cj), 136.98 (Cc, c', c'', c'''), 131.27 (Cn, n'), 128.81 (Cf, f', f'', f'''), 123.90 (Cb, b', b'', b'''), 121.49 (Cd, d', d'', d'''), 120.53 (Ci, i'), 118.50 (Ce, e', e'', e'''), 115.41 (Cg, g', g'', g'''), 70.81 (Ch, h') ppm. Las señales de 156.79, 156.51 y 156.01 corresponden a los carbonos cuaternarios k-k''', l-l''' y p-p', sin embargo, no se ha logrado asignarlos con exactitud.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 753; obtenido, m/z (%) 754 (100, [M+H]<sup>+</sup>).

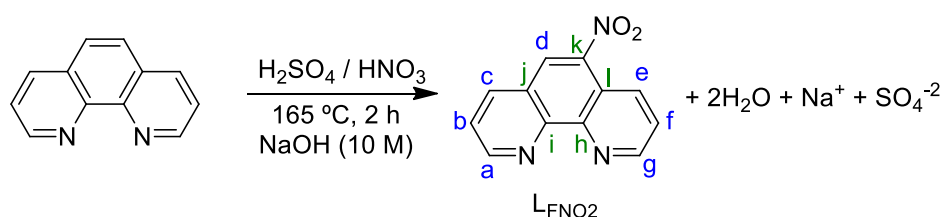


**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3062, 2921, 1605, 1585, 1568, 1515, 1467, 1442, 1390, 1364, 1253, 1184, 1114, 1088, 1069, 993, 888, 855, 823, 787, 740, 731, 627, 581, 515.$

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{49}\text{H}_{35}\text{N}_7\text{O}_2$ :** calculado C, 78.07; H, 4.68; N, 13.01; obtenido, C: 77.71; H, 4.43; N, 12.77.

### 3.3.3. Derivados de 1,10-fenantrolina.

Síntesis de 5-nitro-1,10-fenantrolina ( $\text{L}_{\text{FNO}_2}$ ) figura 3.9.<sup>107</sup>



**Figura 3.9.** Síntesis de  $\text{L}_{\text{FNO}_2}$ . Presenta la nomenclatura empleada en su caracterización.

Se disuelve la fenantrolina (597.8 mg, 3.00 mmol) con 3.6 mL (67.54 mmol) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A continuación se añaden 1.8 mL (43.22 mmol) gota a gota de  $\text{HNO}_3$  concentrado. Se deja en agitación a 165 °C durante 2 h, observándose la aparición de un gas naranja ( $\text{NO}_2$ ) y quedando la disolución de color amarillo pálido. Una vez transcurridas las 2 h se añade hielo de agua destilada al matraz de reacción y se ajusta el pH a 3, neutralizando con una disolución 10 M de NaOH. Una vez se llega a pH 3 aparece un precipitado que se filtra y lava con agua. Se obtienen 509.4 mg (2.26 mmol, 75%) de producto.

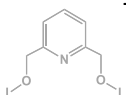
**RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO):**  $\delta$  9.29 (dd,  $J = 4.3, 1.8$  Hz, 1H, Ha), 9.24 (dd,  $J = 4.3, 1.6$  Hz, 1H, Hg), 9.04 (s, 1H, Hd), 8.89 (dd,  $J = 8.6, 1.6$  Hz, 1H, He), 8.78 (dd,  $J = 8.2, 1.7$  Hz, 1H, Hc), 8.05 – 7.87 (m, 2H, Hf, b) ppm.

**RMN- $^{13}\text{C}$  (101 MHz, DMSO):**  $\delta$  153.40 (Ca), 151.23 (Cg), 146.86 (Ci), 145.50 (Ch) 138.51 (Cc), 132.15 (Ce), 126.01 (Cd), 125.61 (Cj), 124.60, 124.52, 120.41 (Cl) ppm. Las señales de 124.60 y 124.52 corresponden a los carbonos b y f, sin embargo, su proximidad no permite su correcta asignación. La señal correspondiente al carbono k no se observa en el espectro.

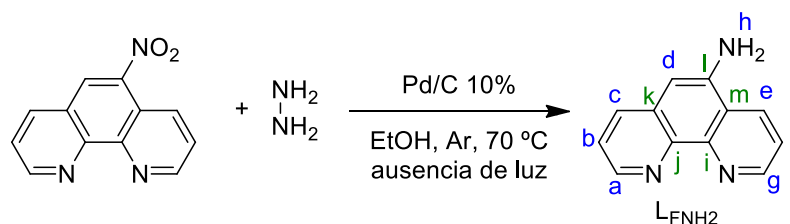
**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 225; obtenido,  $m/z$  (%) 248 (53,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ) y 226 (64,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3085, 3022, 1618, 1584, 1517, 1502, 1416, 1342, 1329, 1301, 1146, 908, 894, 826, 802, 744, 729, 616, 412.$

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ :** calculado C, 64.00; H, 3.13; N, 18.66; obtenido C, 64.47; H, 3.60; N, 19.02.



Síntesis de 5-amino-1,10-fenantrolina (L<sub>FNH2</sub>) figura 3.10.<sup>107</sup>



**Figura 3.10.** Esquema de síntesis de L<sub>FNH2</sub>. Presenta la nomenclatura empleada para su posterior caracterización.

Se disuelve L<sub>FNO2</sub> (350 mg, 1.55 mmol) en 9 mL de EtOH y se añaden 60 mg de catalizador Pd/C. Se deja la mezcla en agitación, atmósfera inerte y ausencia de luz y se calienta hasta los 70 °C. A continuación, se añaden gota a gota 220 µL de hidracina hidratada (7.06 mmol) disuelta en otros 9 mL de EtOH y se deja reaccionando durante 5 h. Una vez transcurrido dicho tiempo, se filtra con tierra de diatomeas y se lava con EtOH. Las aguas madres se llevan a sequedad obteniendo 68.6 mg (0.35 mmol, 23%) de un sólido granate.

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO):** δ 9.05 (dd, 4.28, 1.64 Hz, 1H, H<sub>g</sub>), 8.67 (m, 2H, H<sub>a</sub>, e), 8.03 (dd, 8.12, 1.67 Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 7.74 (dd, 8.10, 4.27 Hz, 1H, H<sub>f</sub>), 7.51 (dd, 8.54, 4.27 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 6.86 (s, 1H, H<sub>d</sub>), 6.13 (s, 2H, H<sub>h</sub>) ppm.

**RMN-<sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO)** δ 149.37 (C<sub>g</sub>), 146.21 (C<sub>i</sub>), 144.84 (C<sub>a</sub>), 142.72 (C<sub>l</sub>), 140.54 (C<sub>j</sub>), 132.74 (C<sub>c</sub>), 130.86 (C<sub>e</sub>), 130.60 (C<sub>k</sub>), 123.22 (C<sub>b</sub>), 122.09 (C<sub>f</sub>), 121.86 (C<sub>m</sub>), 101.81 (C<sub>d</sub>) ppm.

**EM (ESI, Alta Resolución (HR)/etanol):** calculado, 195.0791; obtenido, m/z (%) 389.2961 (100, [2M-H]<sup>+</sup>).

**IR:** ν(cm<sup>-1</sup>) = 3417, 3319, 3220, 3058, 1633, 1610, 1593, 1562, 1488, 1427, 1406, 1335, 1303, 1272, 1219, 1127, 1107, 1034, 960, 884, 841, 825, 811, 738, 626, 547, 406.

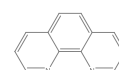
**Análisis Elemental de C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>:** calculado C, 73.83; H, 4.65; N, 21.52; obtenido C, 74.22; H, 4.31; N, 21.07.

### 3.4. Síntesis de los complejos metálicos.

Todos los complejos metálicos se obtienen siguiendo el mismo procedimiento. Se disuelve el ligando L<sub>T4OH</sub> o L<sub>T3OH</sub> en EtOH y L<sub>T4ester</sub> o L<sub>T3ester</sub> en acetona, dando lugar a una suspensión blanquecina en el caso de L<sub>T4OH</sub> y L<sub>T3OH</sub> y una disolución incolora para L<sub>T4ester</sub> y L<sub>T3ester</sub>. A continuación, se añade el nitrato o cloruro de lantánido correspondiente apareciendo en la mayoría de los casos, de forma inmediata, un precipitado esponjoso blanquecino o amarillento. Tras dejar la reacción en agitación durante 2 h se filtra, lava y seca el sólido formado.

En todos los casos, los colores de emisión descritos serán los observados bajo la lámpara UV de 365 nm.

La caracterización por RMN ha sido imposible para la mayoría de los casos, probablemente por la baja solubilidad de los compuestos.



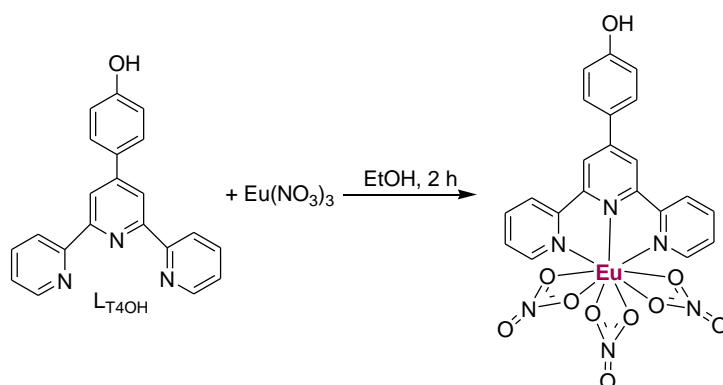
En los casos en los que se ha logrado obtener un espectro de RMN- $^1\text{H}$ , no ha sido posible asignar las señales con exactitud. Esto se debe a que la multiplicidad no está bien definida y al menos una de las señales no aparece en el rango del espectro debido al efecto paramagnético del lantánido. Además, en la mayoría de los casos, no se ha logrado obtener espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  ni bidimensionales que permitan realizar dicha asignación.

En este caso la abreviatura de los compuestos consistirá en la sal de lantánido empleada seguida del ligando entre corchetes. Por ejemplo, el complejo  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{metil-2-(3}([2,2':6',2''\text{-terpiridin-4'-il)]\text{-fenoxiacetato})]$  se abreviará como  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3ester}}]$  ya que se ha empleado como sal lantánida nitrato de gadolinio.

### 3.4.1. Derivados de $\text{L}_{\text{T4OH}}$ .

Síntesis de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4'-(4\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$  ( $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$ ).

Siguiendo el procedimiento general de síntesis de complejos de lantánidos, se mezclan 59.8 mg de  $\text{L}_{\text{T4OH}}$  (0.18 mmol) en 10 mL de etanol con 82.9 mg (0.19 mmol) de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (figura 3.11).



**Figura 3.11.** Síntesis de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4'-(4\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})$ .

Se obtiene un sólido amarillento difícil de filtrar que bajo la luz ultravioleta brilla ligeramente anaranjado. Se aíslan 109.8 mg (0.17 mmol, 92%).

Al ser muy insoluble no se ha logrado caracterizarlo por **RMN**.

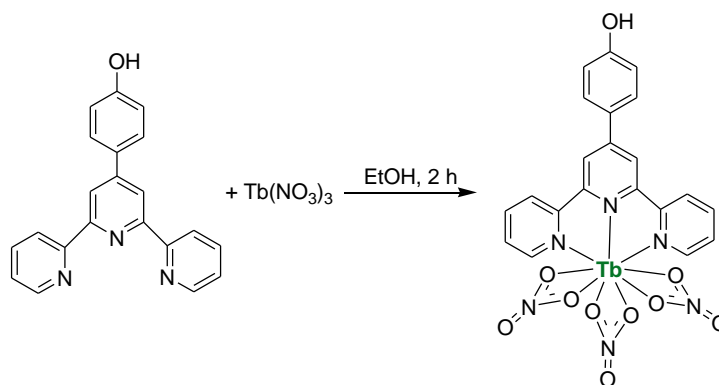
**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 664; obtenido,  $m/z$  (%) 602 (100,  $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$ ), 540 (36,  $[\text{M}-2\text{NO}_3]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3194, 1600, 1480, 1408, 1276, 1168, 1013, 895, 835, 789, 730, 637, 572, 515, 411$ .

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{EuN}_6\text{O}_{10}$ :** calculado C, 38.02; H, 2.28; N, 12.67; obtenido C, 38.45; H, 2.10; N, 12.32.

Síntesis de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(4'-(4\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$  ( $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$ ).

En este caso, se mezclan 60.0 mg de  $\text{L}_{\text{T4OH}}$  (0.18 mmol) en 10 mL de etanol con 84.0 mg (0.18 mmol) de  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (figura 3.12).



**Figura 3.12.** Esquema de síntesis de  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(4'-(4\text{-hidroxifenil})\text{-}2,2':6',2''\text{-terpiridina})$ .

Al igual que para el caso anterior, se obtiene un sólido amarillento difícil de filtrar que bajo la luz ultravioleta en este caso brilla ligeramente verdoso. Se obtienen 109.8 mg (0.16 mmol, 91%).

Al ser muy insoluble no se ha logrado caracterizarlo por **RMN**.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 670; obtenido,  $m/z$  (%) 523 (9,  $[\text{M}-3\text{NO}_3+\text{K}]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3197, 1601, 1480, 1408, 1271, 1169, 1014, 898, 835, 789, 740, 729, 637, 573, 515, 411$ .

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Tb}$ :** calculado C, 37.63; H, 2.26; N, 12.54; obtenido C, 37.18; H, 2.72; N, 12.24.

#### Síntesis de $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(4'-(4\text{-hidroxifenil})\text{-}2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$ ( $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$ ).

Se mezclan 40.9 mg (0.13 mmol) de  $\text{L}_{\text{T4OH}}$  y 58.3 mg (0.13 mmol) de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 12 mL de EtOH. Se aíslan 45.7 mg (0.068 mmol, 54%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 669; obtenido,  $m/z$  (%) 607 (100,  $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3088, 1601, 1480, 1408, 1276, 1168, 1013, 834, 789, 731, 659, 637, 570, 515, 410$ .

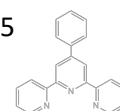
**Análisis Elemental de  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{GdN}_6\text{O}_{10}$ :** calculado C, 37.72; H, 2.26; N, 12.57; obtenido C, 38.13; H, 2.08; N, 12.69.

#### Síntesis de $[\text{EuCl}_3(4'-(4\text{-hidroxifenil})\text{-}2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$ ( $[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$ ).

Siguiendo el procedimiento anterior, se mezclan 233.4 mg de  $\text{L}_{\text{T4OH}}$  (0.72 mmol) en 15 mL de etanol con 255 mg de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.70 mmol).

En este caso, se obtiene un sólido beis anaranjado que bajo la luz ultravioleta brilla de color anaranjado. Se obtienen 339.1 mg (0.58 mmol, 83%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales a pesar de haberse disuelto ligeramente el compuesto.



**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se logra asignar ninguna señal debida al compuesto, posiblemente su baja solubilidad lo impida.

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3285, 1600, 1542, 1519, 1481, 1437, 1407, 1362, 1284, 1220, 1172, 1110, 1074, 1028, 1011, 878, 831, 792, 750, 733, 659, 636, 572, 515, 409$ .

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{EuN}_3\text{O}$ :** calculado C, 43.21; H, 2.59; N, 7.20; obtenido C, 43.57; H, 2.41; N, 7.91.

Síntesis de  $[\text{TbCl}_3(4'-(4\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$  ( $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$ ).

Se mezclan 230.1 mg de  $\text{L}_{\text{T4OH}}$  (0.71 mmol) en 15 mL de etanol con 251.8 mg de  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.67 mmol).

Se obtiene un sólido amarillento que bajo la luz ultravioleta en este caso brilla verde amarillento. Se aíslan 344.3 mg (0.58 mmol, 87%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales a pesar de haberse disuelto el compuesto.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se logra asignar una señal debida al compuesto.

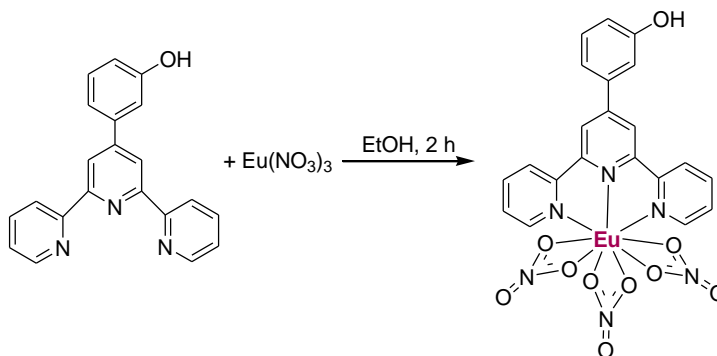
**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3286, 1600, 1543, 1519, 1481, 1437, 1408, 1361, 1284, 1220, 1173, 1074, 1011, 880, 832, 792, 750, 733, 659, 636, 572, 515, 410$ .

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{OTb}$ :** calculado C, 42.70; H, 2.56; N, 7.11; obtenido C, 43.11; H, 2.27; N, 6.78.

**3.4.2. Derivados de  $\text{L}_{\text{T3OH}}$ .**

Síntesis de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4'-(3\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$  ( $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ ).

En este caso, se añaden 84.7 mg de  $\text{L}_{\text{T3OH}}$  (0.26 mmol) en 15 mL de EtOH con 117.0 mg de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.26 mmol), siguiendo el mismo procedimiento que en los anteriores (figura 3.13).



**Figura 3.13.** Síntesis de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4'-(3\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$ .

En este caso, se obtiene un sólido blanquecino que bajo la luz ultravioleta brilla naranja intenso. Se obtienen 156.9 mg (0.24 mmol, 91%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** No se observan señales a pesar de haberse disuelto el compuesto.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 664; obtenido, m/z (%) 602 (100, [M-NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) 540 (43, [M-2NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3470, 1611, 1602, 1478, 1414, 1274, 1197, 1164, 1077, 1033, 1014, 875, 787, 780, 734, 699, 473, 432, 412.

**Análisis Elemental de C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>EuN<sub>6</sub>O<sub>10</sub>:** calculado C, 38.02; H, 2.28; N, 12.67; obtenido C, 38.36; H, 2.49; N, 13.04.

Síntesis de [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>]).

Se adicionan 120.6 mg de L<sub>T3OH</sub> (0.37 mmol) en 15 mL de EtOH y 168.0 mg de Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.37 mmol).

Al igual que para el Eu, se obtiene un sólido blanquecino que bajo la luz ultravioleta en este caso brilla verde intenso. Se pesan 195.9 mg (0.29 mmol, 79%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** No se observan señales a pesar de haberse disuelto el compuesto.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 670; obtenido, m/z (%) 608 (100, [M-NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3470, 1611, 1602, 1478, 1414, 1274, 1197, 1164, 1077, 1033, 1014, 875, 787, 780, 734, 699, 473, 432, 412.

**Análisis Elemental de C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>Tb:** calculado C, 37.63; H, 2.26; N, 12.54; obtenido C, 37.90; H, 2.56; N, 12.18.

Síntesis de [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>]).

Se mezclan 41.1 mg (0.13 mmol) de L<sub>T3OH</sub> y 60.0 mg (0.13 mmol) de Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en 12 mL de EtOH. Se obtienen 59.2 mg (0.09 mmol, 70%) de un sólido blanco.

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.

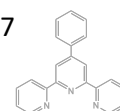
**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 669; obtenido, m/z (%) 607 (100, [M-NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3469, 1612, 1480, 1414, 1299, 1276, 1164, 1134, 1014, 876, 815, 787, 735, 699, 639, 474, 433, 413.

**Análisis Elemental de C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>GdN<sub>6</sub>O<sub>10</sub>:** calculado C, 37.72; H, 2.26; N, 12.57; obtenido C, 37.89; H, 2.67; N, 12.31.

Síntesis de [EuCl<sub>3</sub>(4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>]).

Se mezclan, 202.4 mg de L<sub>T3OH</sub> (0.62 mmol) en 15 mL de EtOH con 227.9 mg de EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.62 mmol).



En este caso, se obtiene un sólido beis amarillento que bajo la luz ultravioleta brilla naranja intenso. Se aíslan 300.4 mg (0.52 mmol, 83%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales a pesar de haberse disuelto el compuesto.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 583; obtenido, m/z (%) 873 (100, [M-Cl+L<sub>T3OH</sub>]<sup>+</sup>) y 548 (80, [M-Cl]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3343, 3114, 1644, 1600, 1573, 1542, 1482, 1413, 1319, 1285, 1244, 1210, 1170, 1037, 1012, 931, 880, 799, 774, 730, 638, 570, 531, 476, 435, 411.

**Análisis Elemental de C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>EuN<sub>3</sub>O:** calculado C, 43.21; H, 2.59; N, 7.20; obtenido C, 43.07; H, 3.07; N, 7.65.

Síntesis de [TbCl<sub>3</sub>(4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>]).

Siguiendo el mismo procedimiento que en los casos anteriores, se añaden 168.9 mg de L<sub>T3OH</sub> (0.52 mmol) en 15 mL de EtOH y 193.5 mg de TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.52 mmol).

Al igual que para el caso anterior, se obtiene un sólido beis amarillento que bajo la luz ultravioleta, a temperatura ambiente, prácticamente no brilla pero sí que se observa un verde intenso a baja temperatura. Se obtienen 221.1 mg (0.37 mmol, 72%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales a pesar de haberse disuelto el compuesto.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 589; obtenido, m/z (%) 879 (24, [M-Cl+L<sub>T3OH</sub>]<sup>+</sup>) y 554 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3077, 1644, 1600, 1573, 1543, 1482, 1413, 1284, 1243, 1212, 1164, 1011, 933, 865, 790, 781, 734, 693, 637, 531, 479, 434, 414.

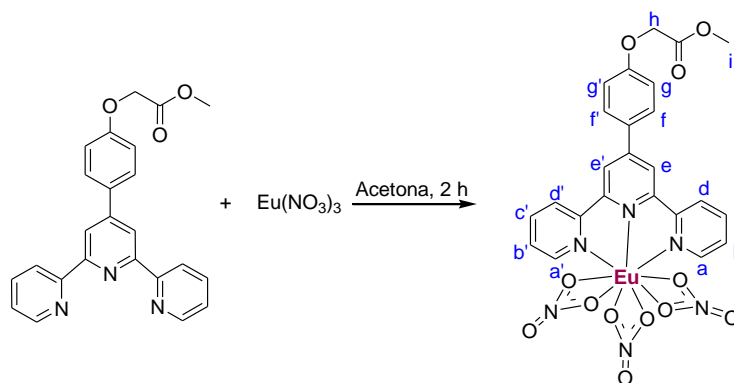
**Análisis Elemental de C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>OTb:** calculado C, 42.70; H, 2.56; N, 7.11; obtenido C, 42.40; H, 2.92; N, 7.48.

### 3.4.3. Derivados de L<sub>T4ester</sub>.

[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato)] ([Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>]).

Empleando el procedimiento general para la síntesis de complejos de lantánidos, se mezclan, 200.25 mg de L<sub>T4ester</sub> (0.50 mmol) en 20 mL de acetona con 225.01 mg de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.50 mmol) (figura 3.14).





**Figura 3.14.** Esquema síntesis de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{metil-2-(4([2,2':6',2''\text{-terpiridin}]\text{-4'-il))\text{-fenoxiacetato}})]$ .

En este caso se obtiene un sólido blanquecino que bajo la luz ultravioleta brilla de color naranja. Se obtienen 330.9 mg (0.45 mmol, 90%).

**RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  10.60 (s, 2H), 9.58 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 6.61 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 6.49 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 5.69 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 4.54 (s, 2H, H<sub>h</sub>), 3.86 (s, 2H, H<sub>e</sub>, e'), 3.61 (s, 3H, H<sub>i</sub>) ppm. El resto de señales no se logran asignar con exactitud.

**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 736; obtenido,  $m/z$  (%) 674 (43,  $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$ ), 398 (61,  $[\text{L}+\text{H}]^+$ ), 612 (1,  $[\text{M}-2\text{NO}_3]^+$ ) y 332 (100,  $[\text{L}-\text{R}+\text{Na}]^+$ ). Siendo R:  $\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$  y L:  $\text{L}_{\text{T4ester}}$ .

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3397, 3090, 1740, 1699, 1600, 1480, 1430, 1274, 1219, 1185, 1081, 1026, 1012, 895, 831, 792, 732, 659, 637, 595, 516, 415$ .

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{EuN}_6\text{O}_{12}$ :** calculado C, 39.20; H, 2.60; N, 11.43; obtenido C, 39.47; H, 2.75; N, 11.06.

$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{metil-2-(4([2,2':6',2''\text{-terpiridin}]\text{-4'-il))\text{-fenoxiacetato}})]$  ( $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$ ).

En este caso se adicionan, 201.02 mg de  $\text{L}_{\text{T4ester}}$  (0.50 mmol) en 20 mL de acetona con 227.7 mg (0.50 mmol) de  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

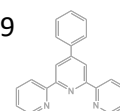
Al igual que para el caso anterior, se obtiene un sólido blanquecino que bajo la luz ultravioleta brilla de color verde. Se aíslan 337.8 mg (0.46 mmol, 91%).

**RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):** No se observan señales claras a pesar de haberse disuelto el compuesto.

**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 742; obtenido,  $m/z$  (%) 680 (80,  $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$ ), 398 (61,  $[\text{L}_{\text{T4ester}} + \text{H}]^+$ ) y 332 (100,  $[\text{L}_{\text{T4ester}}\text{-R}+\text{Na}]^+$ ). Siendo R:  $\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$ .

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3094, 1738, 1600, 1480, 1430, 1277, 1219, 1184, 1078, 1027, 1013, 893, 831, 791, 731, 638, 593, 516, 414$ .

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Tb}$ :** calculado C, 38.83; H, 2.58; N, 11.32; obtenido C, 39.18; H, 2.29; N, 11.63.



[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato) ([Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>)]).

Se mezclan 50.9 mg (0.13 mmol) de L<sub>T4ester</sub> y 56.9 mg (0.13 mmol) de Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en 12 mL EtOH. Se aíslan 12.4 mg (0.02 mmol, 13%) de producto.

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 741; obtenido, m/z (%) 679 (100, [M-NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3399, 2979, 1740, 1600, 1481, 1277, 1220, 1185, 1079, 1027, 1013, 895, 832, 791, 732, 659, 637, 595, 517, 416.

**Análisis Elemental de C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>GdN<sub>6</sub>O<sub>12</sub>:** calculado C, 38.92; H, 2.59; N, 11.35; obtenido C, 38.56; H, 2.78; N, 11.14.

[EuCl<sub>3</sub>(metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato) ([EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>)]).

Tras adicionar 125.5 mg de L<sub>T4ester</sub> (0.32 mmol) en 20 mL de acetona y 115.2 mg de EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.31 mmol), se obtiene un sólido fino y blanquecino. Bajo la luz ultravioleta brilla de color naranja. Se obtienen 174.6 mg (0.27 mmol, 86%) de producto.

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales claras a pesar de haberse disuelto el compuesto.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 655; obtenido, m/z (%) 1017 (6, [M-Cl+L<sub>T4ester</sub>]<sup>+</sup>), 620 (5, [M-Cl]<sup>+</sup>) y 398 (11, [L<sub>T4ester</sub>+H]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3213, 1765, 1599, 1544, 1520, 1483, 1429, 1406, 1248, 1214, 1187, 1079, 1013, 885, 848, 792, 729, 661, 591, 523, 455, 408.

**Análisis Elemental de C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>3</sub>EuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>:** calculado C, 43.96; H, 2.92; N, 6.41; obtenido C, 44.35; H, 3.18; N, 6.27.

[TbCl<sub>3</sub>(metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato) ([TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>)]).

Se mezclan 100.2 mg de L<sub>T4ester</sub> (0.25 mmol) en 15 mL de acetona con 94.3 mg de TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.25 mmol) obteniendo un sólido fino y blanquecino. Brilla de color verde bajo la luz ultravioleta. Se pesan 165.2 mg (0.25 mmol, 99%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales claras a pesar de haberse disuelto el compuesto.

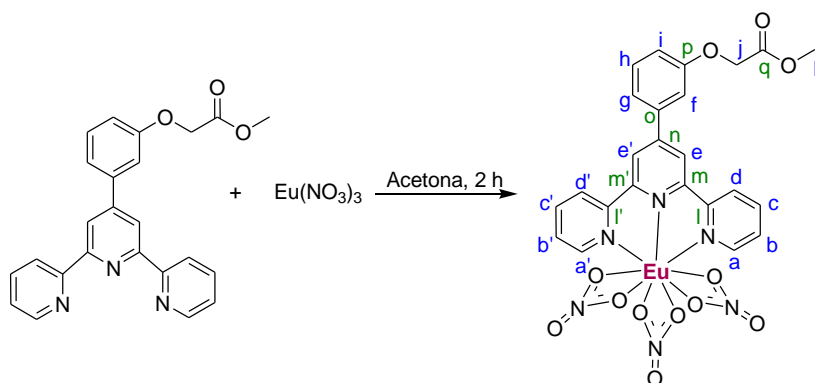
**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 661; obtenido, m/z (%) 1024 (22, [M-Cl+L<sub>T4ester</sub>]<sup>+</sup>), 628 (12, [M-Cl]<sup>+</sup>) y 398 (3, [L<sub>T4ester</sub>+H]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3194, 1757, 1598, 1543, 1520, 1483, 1431, 1406, 1308, 1217, 1185, 1079, 1014, 883, 835, 790, 730, 661, 589, 514, 409.

**Análisis Elemental de  $C_{24}H_{19}Cl_3N_3O_3Tb$ :** calculado C, 43.50; H, 2.89; N, 6.34; obtenido C, 43.29; H, 3.20; N, 5.84.

#### 3.4.4. Derivados de $L_{T3ester}$ .

$[Eu(NO_3)_3(\text{metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato})] ([Eu(NO_3)_3L_{T3ester})]$  figura 3.15.



**Figura 3.15.** Esquema de síntesis de  $[Eu(NO_3)_3L_{T3ester}]$ .

En primer lugar se disuelven 83.6 mg (0.21 mmol) de  $L_{T3ester}$  en acetona dando una disolución incolora. A continuación se añaden 93.4 mg (0.21 mmol) de  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  en un total de 7 mL de acetona. Tras 2 horas se concentra la disolución y se añade éter hasta la aparición de un sólido blanco que bajo la lámpara UV brilla naranja. Se obtienen 150.1 mg (0.20 mmol, 97%) de rendimiento.

Esta reacción también se puede obtener en una sola etapa, sin aislar el ligando. El rendimiento obtenido para estos casos es muy similar.

**RMN- $^1H$  (400 MHz,  $CD_3CN$ ):**  $\delta$  11.31 (s, 2H), 9.92 (s, 2H), 6.95 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H<sub>h</sub>), 6.49 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 6.05 (s, 1H), 5.98 (s, 1H, H<sub>f</sub>), 5.82 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 4.39 (s, 2H, H<sub>j</sub>), 3.77 (s, 2H, H<sub>e</sub>, e'), 3.56 (s, 3H, H<sub>k</sub>) ppm. El resto de las señales no se logran asignar con exactitud.

**RMN- $^{13}C$  (101 MHz,  $CD_3CN$ ):**  $\delta$  154.32, 130.26, 122.17, 118.74, 117.31, 115.36, 94.57, 65.50 (C<sub>j</sub>), 52.52 (C<sub>k</sub>) ppm.

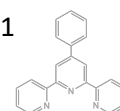
**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 736; obtenido,  $m/z$  (%) 674 (100,  $[M-NO_3]^+$ ).

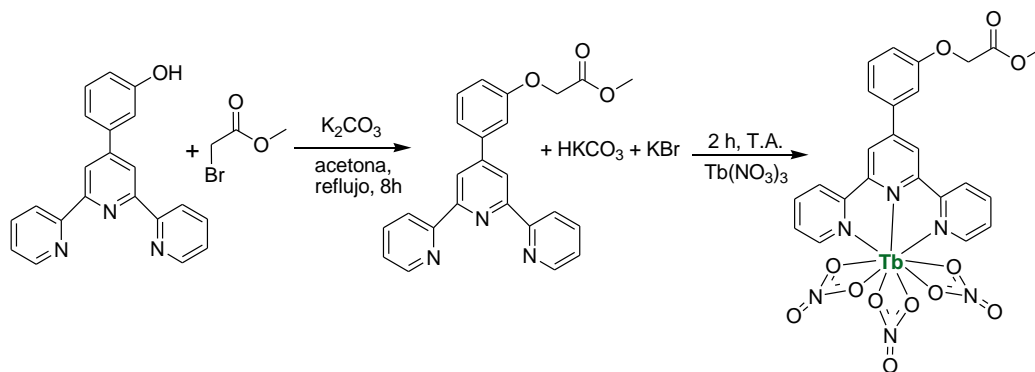
**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1740, 1600, 1471, 1291, 1251, 1216, 1033, 1014, 875, 816, 783, 739, 638, 412$ .

**Análisis Elemental de  $C_{24}H_{19}EuN_6O_{12}$ :** calculado C, 39.20; H, 2.60; N, 11.43; obtenido C, 36.91; H, 2.42; N, 11.63.

$[Tb(NO_3)_3(\text{metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato})] ([Tb(NO_3)_3L_{T3ester})]$ .

En este caso se describe la reacción en una etapa, es decir, sin aislar el ligando y añadir directamente el nitrato de terbio correspondiente (figura 3.16).





**Figura 3.16.** Esquema de síntesis de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]_3\text{LT}_{3\text{ester}}$ .

En primer lugar se prepara  $\text{LT}_{3\text{ester}}$  mezclando  $\text{LT}_{3\text{OH}}$  (68.8 mg, 0.21 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (52.6 mg, 0.38 mmol) y bromoacetato de metilo (20  $\mu\text{L}$ , 0.21 mmol) en 10 mL de acetona. Tras 8 horas a reflujo, se filtran los restos de carbonato y se adicionan 93.6 mg (0.21 mmol) de  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a las aguas madres. Tras 2 h de reacción, se concentra la disolución y se añade eter hasta la aparición de un sólido blanco que se filtra a gravedad. Se obtienen 152.4 mg (0.20 mmol, 99%). El sólido brilla verde bajo la lámpara UV.

**RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz, MeOD):**  $\delta$  11.24 (s, 2H), 8.96 (s, 4H), 8.72 (s, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.49 (s, 3H), 7.17 (s, 1H), 6.53 (s, 2H), 3.81 (s, 3H) ppm. No es posible la asignación adecuada de las señales.

**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 742; obtenido,  $m/z$  (%) 680 (100,  $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 1738, 1613, 1601, 1479, 1277, 1240, 1205, 1027, 1015, 864, 813, 789, 777, 740, 629, 412.

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Tb}$ :** calculado C, 38.83; H, 2.58; N, 11.32; obtenido C, 38.79; H, 2.83; N, 11.49.

$[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3](\text{metil-2-(3([2,2':6',2''\text{-terpiridin}]-4'\text{-il}))-fenoxiacetato})$  ( $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3]_3\text{LT}_{3\text{ester}}$ ).

Siguiendo el procedimiento anterior, en primer lugar, se sintetiza el ligando e in situ se añade el  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se mezclan 41.5 mg (0.13 mmol) de  $\text{LT}_{3\text{OH}}$ , 19.1 mg (0.14 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 12  $\mu\text{L}$  (0.13 mmol) de bromoacetato de metilo y 56.8 mg (0.13 mmol) de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 13 mL de EtOH. Se obtienen 92.7 mg (0.12 mmol, 99%) de un sólido blanco.

**RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.

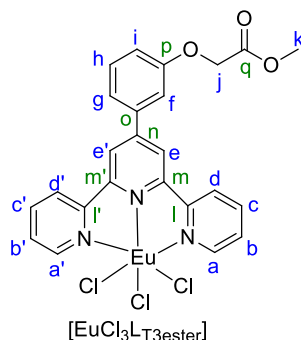
**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 741; obtenido,  $m/z$  (%) 679 (100,  $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3377, 3088, 1743, 1613, 1601, 1480, 1276, 1238, 1204, 1097, 1027, 1015, 861, 814, 779, 739, 729, 640, 413.

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{GdN}_6\text{O}_{12}$ :** calculado C, 38.92; H, 2.59; N, 11.35; obtenido C, 38.71; H, 2.38; N, 11.58.

[EuCl<sub>3</sub>(metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato) ([EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>)]).

Este complejo se sintetiza sin aislar el ligando, es decir, en una etapa. Para la síntesis de L<sub>T3ester</sub> se mezcla L<sub>T3OH</sub> (72.1 mg, 0.22 mmol) con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (31.5 mg, 0.23 mmol) y bromoacetato de metilo (20 µL, 0.21 mmol) en 12 mL de acetona. Tras 8 h a reflujo, se filtran los restos de carbonato que quedan y se añade el EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (82.1 mg, 0.22 mmol). Tras 2 h de reacción a temperatura ambiente aparece un precipitado blanco que brilla naranja bajo la lámpara UV. Se pesan 90.1 mg (0.14 mmol, 64%) del producto. En la figura 3.17 se presenta el complejo de forma esquemática y con la asignación que se va a seguir en su caracterización.



**Figura 3.17.** Representación del complejo [EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>].

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** δ 12.47 (s, 2H), 7.90 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, H<sub>h</sub>), 6.44 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.01 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 5.94 (s, 1H, H<sub>f</sub>), 4.05 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 3.26 (s, 2H, H<sub>j</sub>). El resto de las señales no se pueden asignar con precisión.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se observa ninguna señal que contenga Eu. Es idéntico a su homólogo de Tb.

**IR:** ν(cm<sup>-1</sup>) = 3325, 1629, 1600, 1543, 1483, 1413, 1321, 1288, 1243, 1210, 1168, 1075, 1013, 931, 852, 779, 729, 683, 583 471, 409.

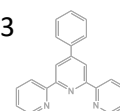
**Análisis Elemental de C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>3</sub>EuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>:** calculado C, 43.96; H, 2.92; N, 6.41; obtenido C, 44.24; H, 2.75; N, 6.03.

[TbCl<sub>3</sub>(metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato) ([TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>)]).

Al igual que para la anterior, se sintetiza sin aislar el ligando. Se añade L<sub>T3OH</sub> (69.7 mg, 0.21 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (29.8 mg, 0.22 mmol) y bromoacetato de metilo (19.5 µL, 0.21 mmol) en 9 mL de acetona. Tras 8 h a reflujo, se filtran los restos de carbonato que quedan y se añade el TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (82.1 mg, 0.22 mmol). Tras 2 h de reacción a temperatura ambiente se obtiene un sólido blanquecino que bajo la luz ultravioleta brilla de color verde del que se pesan 58.1 mg (0.09 mmol, 42%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** A pesar de ser soluble no se observan señales del producto.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se observa ninguna señal que contenga Tb. Es idéntico a su homólogo de Eu.



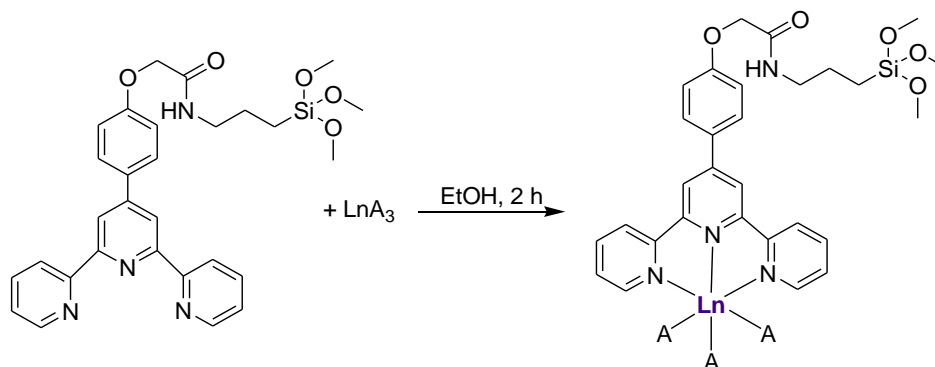
**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3202, 1630, 1600, 1543, 1482, 1412, 1321, 1286, 1241, 1210, 1166, 1075, 1013, 931, 857, 780, 731, 683, 626, 590, 477, 411$ .

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Tb}$ :** calculado C, 43.50; H, 2.89; N, 6.34; obtenido C, 43.83; H, 2.67; N, 6.19.

### 3.4.5. Derivados de $L_{\text{TAMPS}}$ .

$[\text{LnA}_3(3\text{-trimetoxisililpropil})\text{-}[4'\text{-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida}] ([\text{LnA}_3L_{\text{TAMPS}}])$ .

Se sintetiza el ligando  $L_{\text{TAMPS}}$  explicado anteriormente e in situ se le añade la sal de lantánido correspondiente, dejando la reacción en agitación a temperatura ambiente durante 2 h (figura 3.18). Las sales de lantánido empleadas son  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{EuF}_3$ , se representan con la abreviatura  $\text{LnA}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ .



**Figura 3.18.** Cuadro de síntesis de complejos de lantánidos derivados del ligando  $L_{\text{TAMP}}$ .  $\text{LnA}_3$ :  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{TbCl}_3$  y  $\text{EuF}_3$ .

Para facilitar la lectura, los datos para la síntesis de los compuestos de coordinación derivados del ligando  $L_{\text{TAMPS}}$  se presentan en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Datos empleados en la síntesis de los complejos de coordinación derivados del ligando  $L_{TAMPS}$ .  $LnA_3 \cdot xH_2O$ :

$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Er(NO_3)_3 \cdot H_2O$ ,  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Tm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  y  $EuF_3$ .

Compuesto	$L_{T4ester}$		AMPS (1.01 g/mL)		$LnA_3 \cdot xH_2O$		Producto		Rendimiento	Emisión bajo lámpara UV
	mg	mmol	$\mu L$	mmol	mg	mmol	mg	mmol	%	
$[Eu(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$	347.0	0.87	155	0.87	393.7	0.88	509.5	0.58	66	Naranja
$[Tb(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$	515.0	1.30	230	1.30	617.0	1.40	761.2	0.86	66	Verde
$[Sm(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$	329.0	0.83	155	0.87	373.0	0.84	508.5	0.58	70	Rosa
$[Yb(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$	364.9	0.92	160	0.90	406.6	0.90	801.3	0.89	99	No se observa
$[Er(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$	395.9	1.00	177	1.00	351.9	1.00	742.1	0.83	83	No se observa
$[Gd(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$	360.0	0.91	159	0.90	408.9	0.91	695.3	0.78	87	No se observa
$[Dy(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$	59.9	0.11	19	0.11	47.2	0.11	66.4	0.07	68	No se observa
$[Tm(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$	180.5	0.45	81	0.46	210	0.45	112.4	0.12	27	No se observa
$[EuCl_3 L_{TAMPS}]$	337.9	0.85	150	0.84	308.9	0.84	340.8	0.42	50	Naranja
$[TbCl_3 L_{TAMPS}]$	337.7	0.85	150	0.84	316.0	0.85	351.6	0.43	51	Verde

- $[Eu(NO_3)_3(3\text{-trimetoxisililpropil})\text{-}[4'\text{-(4-oxifenil)}\text{-}2',2':6',2''\text{-terpiridin}]\text{acetamida}]$  ( $[Eu(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$ ).

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 883; obtenido, m/z (%) 688 (58,  $[M-3NO_3-R'-H+Na]^+$ ), 626 (8,  $[M-3NO_3-3R'-H+Na]^+$ ), 529 (66,  $[L_{TAMPS}-CH_3]^+$ ) y 396 (100,  $[L_{TAMPS}-R+H]^+$ ). Siendo R': OMe y R:  $CH_2CH_2Si(OMe)_3$ .

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3164, 2934, 1755, 1601, 1459, 1404, 1288, 1188, 1095, 1024, 1013, 831, 813, 791, 737, 659, 637, 593, 517, 472, 393.

**Análisis Elemental de  $C_{29}H_{32}EuN_7O_{14}Si$ :** calculado C, 39.46; H, 3.65; N, 11.11; obtenido C, 39.26; H, 3.17; N, 11.49.

- $[Tb(NO_3)_3(3\text{-trimetoxisililpropil})\text{-}[4'\text{-(4-oxifenil)}\text{-}2',2':6',2''\text{-terpiridin}]\text{acetamida}]$  ( $[Tb(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$ ).

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 889; obtenido, m/z (%) 751 (18,  $[M-2NO_3-CH_3+H]^+$ ) y 694 (8,  $[M-NO_3-R+2H]^+$ ). Siendo R:  $CH_2Si(OMe)_3$ .

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3094, 2934, 1735, 1601, 1481, 1404, 1287, 1188, 1096, 1030, 1014, 832, 812, 791, 740, 659, 638, 594, 516, 460, 392.

**Análisis Elemental de  $C_{29}H_{32}N_7O_{14}SiTb$ :** calculado C, 39.15; H, 3.63; N, 11.02; obtenido C, 39.45; H, 3.78; N, 11.28.

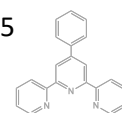
- $[Sm(NO_3)_3(3\text{-trimetoxisililpropil})\text{-}[4'\text{-(4-oxifenil)}\text{-}2',2':6',2''\text{-terpiridin}]\text{acetamida}]$  ( $[Sm(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$ ).

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se logra asignar ninguna señal debida al compuesto.

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 2934, 1739, 1601, 1519, 1458, 1288, 1188, 1095, 1029, 1012, 831, 814, 791, 734, 659, 637, 593, 517, 471, 411.

**Análisis Elemental de  $C_{29}H_{32}N_7O_{14}SiSm$ :** calculado C, 39.53; H, 3.66; N, 11.13; obtenido C, 39.19; H, 3.87; N, 11.04.

- $[Yb(NO_3)_3(3\text{-trimetoxisililpropil})\text{-}[4'\text{-(4-oxifenil)}\text{-}2',2':6',2''\text{-terpiridin}]\text{acetamida}]$  ( $[Yb(NO_3)_3 L_{TAMPS}]$ ).



**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se logra asignar ninguna señal debida al compuesto.

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 2974, 2934, 1745, 1603, 1519, 1483, 1432, 1403, 1294, 1215, 1188, 1079, 1043, 1014, 879, 827, 791, 746, 729, 660, 637, 591, 515, 442, 409.

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{O}_{14}\text{SiYb}$ :** calculado C, 38.54; H, 3.57; N, 10.85; obtenido C, 38.75; H, 3.92; N, 11.03.

- *[Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>])*.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se logra asignar ninguna señal debida al compuesto.

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3081, 1745, 1601, 1518, 1481, 1431, 1404, 1291, 1233, 1186, 1077, 1033, 1014, 828, 790, 729, 660, 638, 594, 515, 409.

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{ErO}_{14}\text{Si}$ :** calculado C, 38.79; H, 3.59; N, 10.92; obtenido C, 38.98; H, 3.16; N, 11.27.

- *[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>])*.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 888; obtenido, m/z (%) 693 (22, [M-NO<sub>3</sub>-R+2H]<sup>+</sup>). Siendo R: CH<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>.

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3089, 1737, 1601, 1517, 1481, 1430, 1404, 1286, 1234, 1187, 1077, 1029, 1013, 831, 790, 731, 659, 637, 594, 516, 412.

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{GdO}_{14}\text{Si}$ :** calculado C, 39.23; H, 3.63; N, 11.04; obtenido C, 39.48; H, 3.75; N, 11.37.

- *[Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>])*.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se logra asignar ninguna señal debida al compuesto.

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 2976, 2934, 1651, 1603, 1518, 1477, 1284, 1188, 1124, 1085, 1027, 875, 812, 790, 745, 659, 591, 516, 404.

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{DyO}_{14}\text{Si}$ :** calculado C, 39.00; H, 3.61; N, 10.98; obtenido C, 39.26; H, 3.41; N, 11.00.

- *[Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>])*.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se logra asignar ninguna señal debida al compuesto.

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 2934, 1644, 1603, 1519, 1481, 1292, 1190, 1116, 1031, 1012, 827, 811, 790, 746, 659, 638, 591, 515, 394.

**Análisis Elemental de  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{O}_{14}\text{SiTm}$ :** calculado C, 38.72; H, 3.59; N, 10.90; obtenido C, 39.04; H, 3.20; N, 11.19.

- *[EuCl<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([EuCl<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>])*.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se logra asignar ninguna señal que claramente se deba al compuesto.

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3205, 1747, 1599, 1543, 1518, 1480, 1429, 1404, 1298, 1187, 1077, 1010, 834, 790, 730, 659, 591, 516, 407.



**Análisis Elemental de  $C_{29}H_{32}Cl_3EuN_4O_5Si$ :** calculado C, 43.38; H, 4.02; N, 6.98; obtenido C, 43.76; H, 3.92; N, 7.35.

- $[TbCl_3(3\text{-trimetoxisililpropil})\text{-}[4'\text{-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida}]$  ( $[TbCl_3L_{TAMPS}]$ ).

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se logra asignar ninguna señal debida al compuesto.

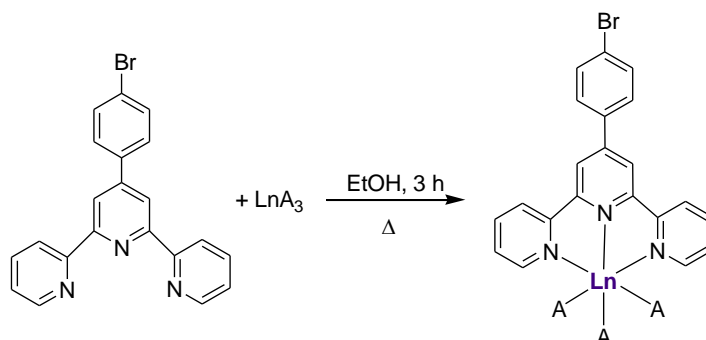
**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3212, 1749, 1645, 1599, 1544, 1518, 1480, 1430, 1405, 1298, 1188, 1077, 1010, 836, 789, 730, 659, 591, 516, 410$ .

**Análisis Elemental de  $C_{29}H_{32}Cl_3N_4O_5SiTb$ :** calculado C, 43.00; H, 3.98; N, 6.92; obtenido C, 43.44; H, 3.62; N, 6.74.

### 3.4.6. Derivados de $L_{TBr}$ .

$[LnA_3(4'\text{-(4-bromofenil)-2',2':6',2''-terpiridina}]$  ( $[LnA_3L_{TBr}]$ ).<sup>53</sup>

Para la síntesis de estos compuestos de coordinación se varía ligeramente el procedimiento. En primer lugar se dispersa el ligando  $L_{TBr}$  en EtOH caliente (60 °C) y se le adiciona la sal de lantánido correspondiente observándose un ligero cambio de aspecto en la suspensión. Tras 1 h de reacción se retira del baño de silicona y dejamos en agitación durante 2 h. Una vez transcurrido el tiempo, se favorece la precipitación del producto enfriando el matraz en un baño de hielo. Se filtra y lava un sólido blanco que será nuestro producto (figura 3.19).

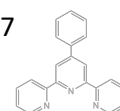


**Figura 3.19.** Síntesis de reacción de los derivados de  $L_{TBr}$ :  $[Eu(NO_3)_3L_{TBr}]$ ,  $[Tb(NO_3)_3L_{TBr}]$ ,  $[EuCl_3L_{TBr}]$ ,  $[TbCl_3L_{TBr}]$  y  $[EuF_3L_{TBr}]$ .  $LnA_3$  representa las distintas sales de lantánido empleadas para las correspondientes reacciones:  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  y  $EuF_3$ .

Los valores empleados para la síntesis de los complejos de lantánidos derivados del ligando  $L_{TBr}$  se presentan en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Datos de la síntesis de los complejos de lantánidos derivados del ligando  $L_{TBr}$ .  $LnA_3 \cdot xH_2O$ :  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  y  $EuF_3$ .

Compuesto	$L_{TBr}$		$LnA_3 \cdot xH_2O$		Producto		Rendimiento	Emisión bajo lámpara UV
	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol		
$[Eu(NO_3)_3L_{TBr}]$	274.0	0.71	312.3	0.70	478.0	0.66	94	Naranja Intenso
$[Tb(NO_3)_3L_{TBr}]$	222.1	0.57	270.0	0.60	402.4	0.34	59	Verde tenue
$[EuCl_3L_{TBr}]$	273.3	0.70	258.8	0.71	370.0	0.57	82	Naranja
$[TbCl_3L_{TBr}]$	205.7	0.53	204.0	0.55	213.0	0.33	62	Verde



A continuación, se presentan los resultados obtenidos de IR para los compuestos:

- $[Eu(NO_3)_3(4'-(4\text{-bromofenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})] ([Eu(NO_3)_3L_{TBr}])$ .

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 726; obtenido, m/z (%) 664 (23,  $[M-NO_3]^+$ ) y 390 (28,  $[L_{TBr}+H]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3298, 1608, 1573, 1540, 1466, 1424, 1386, 1317, 1287, 1172, 1070, 1029, 1013, 870, 824, 790, 733, 660, 637, 497, 475, 412$ .

**Análisis Elemental de  $C_{21}H_{14}BrEuN_6O_9$ :** calculado C, 34.73; H, 1.94; N, 11.57; obtenido C, 34.51; H, 2.03; N, 12.04.

- $[Tb(NO_3)_3(4'-(4\text{-bromofenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})] ([Tb(NO_3)_3L_{TBr}])$ .

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 732; obtenido, m/z (%) 672 (100,  $[M-(NO_3)]^+$ ) y 390 (32,  $[L_{TBr}+H]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3295, 1609, 1573, 1540, 1472, 1424, 1386, 1320, 1288, 1172, 1070, 1030, 1013, 871, 825, 791, 732, 661, 637, 497, 472, 413$ .

**Análisis Elemental de  $C_{21}H_{14}BrN_6O_9Tb$ :** calculado C, 34.40; H, 1.92; N, 11.46; obtenido C, 34.72; H, 2.33; N, 11.57.

- $[EuCl_3(4'-(4\text{-bromofenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})] ([EuCl_3L_{TBr}])$ .

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 645; obtenido, m/z (%) 410 (20,  $[L_{TBr}+Na]^+$ ) y 390 (100,  $[L_{TBr}+H]^+$ ). No se observa ninguna señal que contenga Eu claramente.

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3216, 1640, 1610, 1572, 1540, 1482, 1423, 1387, 1304, 1238, 1168, 1070, 1012, 888, 829, 788, 730, 660, 636, 499, 470, 410$ .

**Análisis Elemental de  $C_{21}H_{14}BrCl_3EuN_3$ :** calculado C, 39.01; H, 2.18; N, 6.50; obtenido C, 39.40; H, 2.61; N, 6.28.

- $[TbCl_3(4'-(4\text{-bromofenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})] ([TbCl_3L_{TBr}])$ .

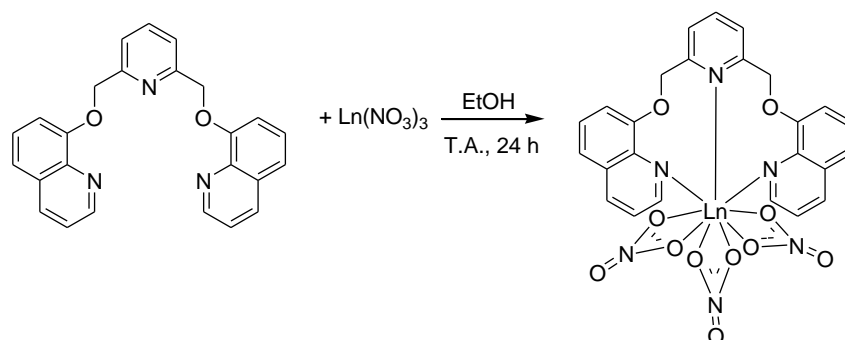
**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 651; obtenido, m/z (%) 1005 (84,  $[M+L_{TBr}-Cl]^+$ ), 618 (100,  $[M-Cl]^+$ ) y 390 (37,  $[L_{TBr}+H]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3222, 1645, 1611, 1572, 1541, 1481, 1423, 1387, 1305, 1240, 1167, 1069, 1036, 1012, 874, 831, 788, 730, 661, 637, 501, 470, 412$ .

**Análisis Elemental de  $C_{21}H_{14}BrCl_3N_3Tb$ :** calculado C, 38.59; H, 2.16; N, 6.43; obtenido C, 38.29; H, 2.07; N, 6.55.

### 3.4.7. Derivados de $L_{PQ}$ .

Todos los derivados se preparan siguiendo la misma receta (figura 3.20). Se disuelve el ligando  $L_{PQ}$  en EtOH y a continuación se añade la sal de lantánido correspondiente y se deja a T.A. durante 24 h.



**Figura 3.20.** Esquema de reacción para la síntesis de derivados del ligando  $L_{PQ}$ .  $Ln(NO_3)_3$ :  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ .

Una vez transcurrido el tiempo establecido se filtra el sólido formado de color beis y se lava con EtOH.

Los valores empleados para cada reacción aparecen resumidos en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Datos empleados para la síntesis de los complejos metálicos derivados del ligando  $L_{PQ}$ .  $Ln(NO_3)_3$ :  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ .

Compuesto	$L_{PQ}$		$Ln(NO_3)_3$		Producto		Rendimiento	Emisión bajo lámpara UV
	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol	%	
$[Eu(NO_3)_3 L_{PQ}]$	17.6	0.04	20.4	0.05	17.8	0.02	54	Naranja
$[Tb(NO_3)_3 L_{PQ}]$	19.4	0.05	21.9	0.05	12.4	0.02	35	Verde lima tenue
$[Gd(NO_3)_3 L_{PQ}]$	50.8	0.13	57.4	0.13	58.3	0.08	62	No emite

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de RMN, MASAS e IR para cada complejo.

- $[Eu(NO_3)_3(2,6\text{-bis(quinolein-O-metil)piridina})]$  ( $[Eu(NO_3)_3 L_{PQ}]$ ).

**RMN- $^1H$  (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.

**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 732; obtenido,  $m/z$  (%) 670 (31,  $[M-NO_3]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3080, 1625, 1610, 1579, 1508, 1460, 1393, 1381, 1299, 1257, 1176, 1098, 1039, 1032, 1002, 825, 814, 783, 755, 724, 631, 588, 552, 488, 434.

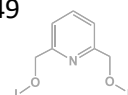
**Análisis Elemental de  $C_{25}H_{19}EuN_6O_{11}$ :** calculado C, 41.05; H, 2.62; N, 11.49; obtenido C, 40.58; H, 2.69; N, 11.19.

- $[Tb(NO_3)_3(2,6\text{-bis(quinolein-O-metil)piridina})]$  ( $[Tb(NO_3)_3 L_{PQ}]$ ).

**RMN- $^1H$  (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.

**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 738; obtenido,  $m/z$  (%) 676 (8,  $[M-NO_3]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3079, 1626, 1610, 1580, 1508, 1454, 1393, 1382, 1300, 1258, 1177, 1099, 1041, 1033, 1002, 825, 814, 783, 756, 725, 631, 588, 553, 488, 435.



**Análisis Elemental de  $C_{25}H_{19}N_6O_{11}Tb$ :** calculado C, 40.67; H, 2.59; N, 11.38; obtenido C, 40.27; H, 2.68; N, 11.14.

- $[Gd(NO_3)_3(2,6\text{-bis(quinolein-O-metil)piridina})] ([Gd(NO_3)_3L_{PQ}])$ .

**RMN- $^1H$  (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.

**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 737; obtenido, m/z (%) 675 (7,  $[M-NO_3]^+$ ).

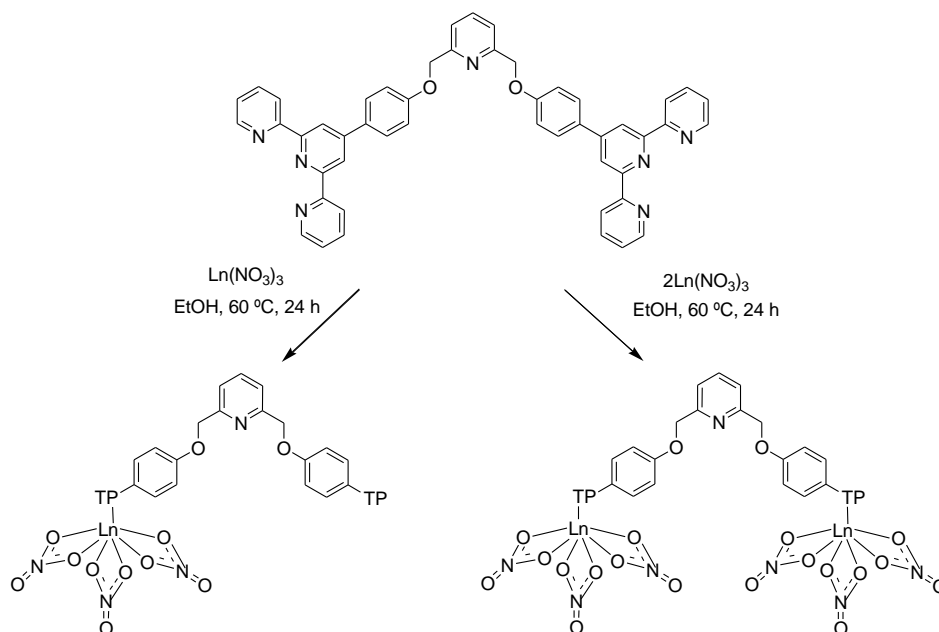
**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3077, 1626, 1610, 1579, 1508, 1458, 1393, 1381, 1300, 1258, 1176, 1099, 1040, 1033, 1002, 825, 814, 783, 756, 725, 631, 588, 553, 488, 434$ .

**Análisis Elemental de  $C_{25}H_{19}GdN_6O_{11}$ :** calculado C, 40.76; H, 2.60; N, 11.41; obtenido C, 40.46; H, 2.38; N, 11.50.

### 3.4.8. Derivados de $L_{PT4OH}$ .

Síntesis de  $[Ln_x(NO_3)_y(2,6\text{-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina})] ([Ln_x(NO_3)_yL_{PT4OH}])$ .

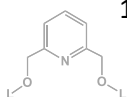
Todos los derivados de  $L_{PT4OH}$  se preparan siguiendo la misma receta (figura 3.21). Se disuelve el ligando  $L_{PT4OH}$  en EtOH a 60 °C y a continuación se añade la sal de lantánido correspondiente y se deja en agitación durante 24 h. Una vez transcurrido dicho tiempo se filtra el sólido a gravedad y se lava con EtOH y éter.



**Figura 3.21.** Esquema de reacción para la síntesis de derivados del ligando  $L_{PT4OH}$ .  $Ln(NO_3)_3$ . Siendo  $Ln(NO_3)_3$ :  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y TP: abreviatura de terpiridina por claridad.

Para facilitar la lectura los valores empleados en las reacciones se presentan agrupados en la tabla

3.4.



**Tabla 3.4.** Datos empleados para la síntesis de los complejos metálicos derivados del ligando L<sub>PT4OH</sub>.Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Compuesto	L <sub>PT4OH</sub>		Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		Producto		Rendimiento	Emisión bajo lámpara UV
	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol	%	
[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>PT4OH</sub> ]	33.6	0.04	20.0	0.04	31.3	0.03	64	Naranja
[Eu <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>PT4OH</sub> ]	50.2	0.07	59.6	0.13	72.7	0.05	76	Naranja
[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>PT4OH</sub> ]	70.9	0.09	42.4	0.09	89.1	0.08	87	Verde tenue
[Tb <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>PT4OH</sub> ]	51.3	0.07	61.8	0.14	68.7	0.05	70	Verde
[Gd <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>PT4OH</sub> ]	49.8	0.07	60.6	0.13	86.1	0.06	90	No se observa

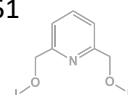
- Síntesis de [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)] ([Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>PT4OH</sub>]).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 1092; obtenido, m/z (%) 1031 (9, [M-NO<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>) y 969 (14, [M-2NO<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>).**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3371, 1602, 1586, 1544, 1516, 1482, 1467, 1392, 1291, 1249, 1186, 1076, 1039, 1014, 886, 856, 822, 786, 731, 638, 575, 511, 406.**Análisis Elemental de C<sub>49</sub>H<sub>35</sub>EuN<sub>10</sub>O<sub>11</sub>:** calculado C, 53.90; H, 3.23; N, 12.83; obtenido C, 53.55; H, 3.59; N, 12.46.

- Síntesis de [Eu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)] ([Eu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>PT4OH</sub>]).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se logra asignar ninguna señal debida al compuesto.**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3395, 3201, 1600, 1516, 1481, 1430, 1406, 1288, 1243, 1186, 1030, 1013, 888, 833, 814, 791, 733, 660, 638, 572, 518, 413.**Análisis Elemental de C<sub>49</sub>H<sub>35</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>13</sub>O<sub>20</sub>:** calculado C, 41.16; H, 2.47; N, 12.74; obtenido C, 40.83; H, 2.79; N, 12.51.

- Síntesis de [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)] ([Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>PT4OH</sub>]).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 1098; obtenido, m/z (%) 1037 (38, [M-NO<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>).**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 3356, 3060, 1602, 1586, 1516, 1482, 1464, 1388, 1290, 1248, 1186, 1076, 1038, 1014, 885, 854, 823, 79086, 730, 660, 638, 575, 510, 406.**Análisis Elemental de C<sub>49</sub>H<sub>35</sub>N<sub>10</sub>O<sub>11</sub>Tb:** calculado C, 53.56; H, 3.21; N, 12.75; obtenido C, 53.29; H, 3.35; N, 12.56.

- *Síntesis de  $[Tb_2(NO_3)_6(2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)]$  ( $[Tb_2(NO_3)_6L_{PT4OH}]$ ).*

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 1443; obtenido, m/z (%) 1036 (72,  $[M-Tb-4NO_3]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3394, 3201, 1601, 1516, 1482, 1431, 1406, 1288, 1246, 1186, 1028, 1014, 886, 833, 790, 731, 660, 638, 573, 517, 412$ .

**Análisis Elemental de  $C_{49}H_{35}N_{13}O_{20}Tb_2$ :** calculado C, 40.76; H, 2.44; N, 12.61; obtenido C, 41.00; H, 2.74; N, 12.29.

- *Síntesis de  $[Gd_2(NO_3)_6(2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)]$  ( $[Gd_2(NO_3)_6L_{PT4OH}]$ ).*

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** calculado, 1441; obtenido, m/z (%) 1035 (16,  $[M-Gd-4NO_3]^+$ ).

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3205, 1600, 1516, 1481, 1463, 1430, 1405, 1285, 1243, 1185, 1170, 1030, 1013, 886, 832, 790, 731, 659, 638, 572, 517, 413$ .

**Análisis Elemental de  $C_{49}H_{35}Gd_2N_{13}O_{20}$ :** calculado C, 40.86; H, 2.45; N, 12.64; obtenido C, 40.55; H, 2.38; N, 12.79.

Síntesis del complejo mixto  $[EuTb(NO_3)_6(2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)]$  ( $[Eu/Tb(NO_3)_6L_{PT4OH}]$ ).

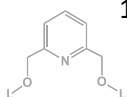
En este caso la reacción se lleva a cabo en dos partes, primero la coordinación del  $Eu(NO_3)_3$  y a posteriori la del  $Tb(NO_3)_3$ . Se mezclan 65.0 mg (0.087 mmol) del ligando  $L_{PT4OH}$  con 39.1 mg (0.088 mmol) de  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  en 15 mL de EtOH. Tras 24 h a 60 °C se adicionan 39.9 mg (0.088 mmol) de  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y 5 mL de EtOH adicionales. Tras otras 24 h a 60 °C se filtra y lava un sólido amarillento que brilla naranja bajo la lámpara UV a temperatura ambiente y verde a baja temperatura. Se aíslan 100.4 mg (0.070 mmol, 81%) de producto.

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD):** No se observan señales en el espectro de RMN.

**EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB):** No se logra asignar ninguna señal debida al compuesto.

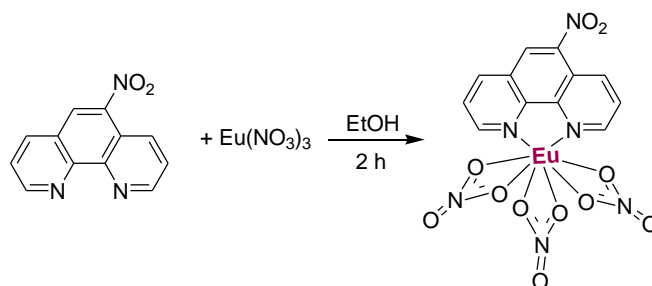
**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3361, 1601, 1515, 1482, 1431, 1367, 1291, 1247, 1185, 1031, 1014, 886, 833, 790, 732, 639, 573, 518, 412$ .

**Análisis Elemental de  $C_{49}H_{35}EuN_{13}O_{20}Tb$ :** calculado C, 40.96; H, 2.46; N, 12.67; obtenido C, 40.61; H, 2.14; N, 12.80.



### 3.4.9. Derivados de $L_{FNO_2}$ .

$[Eu(NO_3)_3(5\text{-nitro-1,10-fenantrolina})]$  ( $[Eu(NO_3)_3L_{FNO_2}]$ ) figura 3.22.



**Figura 3.22.** Esquema de síntesis de  $[Eu(NO_3)_3L_{FNO_2}]$ .

Se disuelve  $L_{FNO_2}$  (19.5 mg, 0.09 mmol) en 2 mL de EtOH dando una disolución amarillenta. A continuación, se añade el  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (39.1 mg, 0.09 mmol) en otros 2 mL de EtOH y aparece un precipitado blanquecino. Transcurridas 2 h de reacción se aísla un sólido amarillento que brilla naranja intenso. Se pesan 29.1 mg (0.05 mmol, 60%) de producto.

**RMN- $^1H$  (300 MHz, MeOD):** A pesar de disolverse no se observan señales.

**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 564; obtenido, m/z (%) 727 (39,  $[M-NO_3+L_{FNO_2}]^+$ ) y 502 (59,  $[M-NO_3]^+$ ).

**IR:**  $\nu(cm^{-1}) = 3071, 1625, 1588, 1516, 1468, 1428, 1355, 1293, 1153, 1027, 910, 897, 836, 813, 733, 638, 419$ .

**Análisis Elemental de  $C_{12}H_7EuN_6O_{11}$ :** calculado C, 25.59; H, 1.25; N, 14.92; obtenido C, 25.16; H, 1.37; N, 15.04.

### 3.4.10. Derivados de $L_{FNH_2}$ .

$[Eu(NO_3)_3(5\text{-amino-1,10-fenantrolina})]$  ( $[Eu(NO_3)_3L_{FNH_2}]$ ).

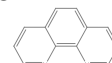
Se disuelve  $L_{FNH_2}$  (3.0 mg, 0.02 mmol) en 2 mL de EtOH, se añade el  $Eu(NO_3)_3$  (7.4 mg, 0.02 mmol) y se deja 2 h en agitación. Se forma un precipitado amarillento que se filtra a gravedad y se lava con EtOH y éter. Se obtienen 6.8 mg (0.01 mmol, 83%) de producto y éste prácticamente no brilla naranja bajo la lámpara UV.

**RMN- $^1H$  (300 MHz, MeOD):** A pesar de disolverse no se observan señales.

**EM (MALDI $^+$ /DCTB):** calculado, 534; obtenido, m/z (%) 667 (26,  $[M-NO_3+L_{FNH_2}]^+$ ).

**IR:**  $\nu(cm^{-1}) = 3473, 3381, 1639, 1598, 1508, 1492, 1459, 1415, 1321, 1221, 1116, 1076, 1028, 899, 845, 807, 732, 639, 417$ .

**Análisis Elemental de  $C_{12}H_9EuN_6O_9$ :** calculado C, 27.03; H, 1.70; N, 15.76; obtenido C, 27.47; H, 1.53; N, 15.39.



### 3.5. Estudios de solubilidad.

Como se explica en el capítulo de discusión de resultados, la elección del disolvente para este estudio viene dada por los resultados observados por RMN. Se ha realizado un breve estudio de las solubilidades de los que presentan mejores características. Para ello se a pesado una pequeña cantidad de complejo y se ha adicionado un volumen conocido de disolvente hasta observar su total disolución.

En la tabla 3.5 se presentan los resultados obtenidos para los complejos derivados de  $L_{T3OH}$ ,  $L_{T4ester}$  y  $L_{T3ester}$  con ligandos cloruro y su solubilidad en metanol y en la tabla 3.6 sus análogos con ligandos nitrato pero en acetona.

**Tabla 3.5.** Solubilidad en metanol de  $[EuCl_3L_{T3OH}]$ ,  $[TbCl_3L_{T3OH}]$ ,  $[EuCl_3L_{T4ester}]$  y  $[TbCl_3L_{T4ester}]$ ,  $[EuCl_3L_{T3ester}]$  y  $[TbCl_3L_{T3ester}]$ .

Compuesto	Pesados (mg)	Volumen ( $\mu$ L)	Solubilidad (g/L)
$[EuCl_3L_{T3OH}]$	4.05	1000	4.05
$[TbCl_3L_{T3OH}]$	5.26	1500	3.51
$[EuCl_3L_{T4ester}]$	1.65	200	8.25
$[TbCl_3L_{T4ester}]$	4.51	750	6.01
$[EuCl_3L_{T3ester}]$	1.45	140	10.36
$[TbCl_3L_{T3ester}]$	1.81	460	3.94

**Tabla 3.6.** Solubilidad en acetona de  $[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$ ,  $[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$ ,  $[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$  y  $[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$ ,  $[Eu(NO_3)_3L_{T3ester}]$  y  $[Tb(NO_3)_3L_{T3ester}]$ .

Compuesto	Pesados (mg)	Volumen ( $\mu$ L)	Solubilidad (g/L)
$[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$	1.98	1320	1.50
$[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$	2.06	760	2.71
$[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$	15.31	3400	4.50
$[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$	7.15	1700	4.21
$[Eu(NO_3)_3L_{T3ester}]$	0.91	180	5.06
$[Tb(NO_3)_3L_{T3ester}]$	2.49	1120	2.22



### 3.6. Síntesis de MCM-41.<sup>79</sup>

Se pesan 25,04 g (240 mmol) de una disolución del 70% de dietilamina y se añaden a 175 mL (9722 mmol) de agua destilada. A continuación, se añaden 5,10 g (14 mmol) de bromuro de cetiltrimetilamonio ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , CTAB) y 20,80 g (100 mmol) de tetraetilortosilicato ( $\text{Si}(\text{OMe})_4$ , TEOS) gota a gota. Se deja en agitación 4 h a temperatura ambiente y posteriormente se calienta a 110 °C durante 72 h.

Se filtra el sólido obtenido y se lava con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. Se deja secar al aire y posteriormente se calcina a 580 °C durante 7 h. Se obtienen 5.90 g de un sólido muy fino de color blanco.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1237, 1044, 810, 434$ .

### 3.7. Síntesis de los complejos metálicos anclados a una matriz.

Todos los complejos metálicos son anclados siguiendo la misma metodología. En primer lugar, se prepara una suspensión del complejo o complejos de lantánidos que se quieren anclar en EtOH a reflujo y atmósfera inerte. A continuación, se añade la matriz a la que se van a anclar, MCM-41 o  $\text{TiO}_2$ , y se dejan en agitación durante al menos 9 h. Una vez transcurrido ese tiempo, se filtra el sólido blanco, se lava con EtOH y éter y se deja secar unas 24 h en estufa para eliminar los restos de disolvente que pueda quedar. Para estas reacciones, no es posible calcular el rendimiento.

En todos los casos, los moles totales de complejo lantánido presente en la matriz, se encuentran en proporción 1:36. Para los complejos mixtos, que contienen dos complejos de lantánidos distintos, se definirá la proporción de cada uno de ellos en porcentaje respecto a los moles totales de complejo lantánido necesarios para anclar en la matriz.<sup>79</sup>

El código a seguir será *M* seguido de la abreviatura del complejo lantánido correspondiente anclado en la MCM-41, que es una matriz mesoporosa de sílice. Salvo que se especifique lo contrario se ha empleado la MCM-41 sintetizada en nuestro laboratorio. Mientras que los anclados en  $\text{TiO}_2$  se verán precedidos por una *T*. Éste se emplea siempre en su forma comercial de nanopartículas de 18 nm de diámetro. En el caso de los compuestos mixtos, se especificará la proporción en la que se encuentren anclados los complejos de lantánidos. Si dicho porcentaje no viene especificado, ambos lantánidos se encuentran en la misma proporción (50/50%).

En todos los casos, los colores de emisión descritos serán los observados bajo la lámpara UV de 365 nm. En algunos casos las aguas madres emiten bajo la lámpara UV por lo que estas han sido evaporadas a sequedad sin obtener, en la mayoría de los casos, sólido suficiente para ser aislado.

Hay que destacar que ni la sal de lantánido empleada ni las proporciones en las que se encuentran anclados los distintos complejos de lantánidos a una matriz influyen en los espectros IR. Por lo tanto, para evitar repeticiones se presentarán unos pocos espectros IR como ejemplos de cada familia de compuestos sintetizados.



**3.7.1. Derivados de  $L_{T4OH}$  anclados a una matriz.** $L_{T4OH}$  anclado en MCM-41 (M- $L_{T4OH}$ ).

Siguiendo lo descrito en la referencia 79, para anclar el  $L_{T4OH}$  a la matriz se dispersa dicho ligando (195.1 mg, 0.60 mmol) en 7.5 mL de DCM, se mezcla con una suspensión de MCM-41 (1.31 g, 21.8 mmol) en 75 mL de tolueno seco y se deja a 100 °C en atmósfera inerte durante 9 h. Transcurrido este tiempo se filtra y seca el sólido de color grisáceo del que se obtienen 1.42 g.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1591, 1520, 1441, 1395, 1039, 834, 791, 748, 431$ .

 $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{T4OH}]$  anclado en MCM-41 (M- $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{T4OH}]$ ).

En este caso la síntesis es ligeramente distinta, se parte de M- $L_{T4OH}$  y a continuación se añade el nitrato de europio. Se mezclan 753.7 mg de M- $L_{T4OH}$  disperso en 50 mL de EtOH con 117.8 mg (0.26 mmol) de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se deja en agitación durante 2 h. Una vez transcurrido este tiempo, se filtra y seca el sólido beige del que se obtienen 712.7 mg. El producto brilla de color naranja bajo la lámpara UV.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1520, 1483, 1406, 1369, 1045, 878, 792, 435$ .

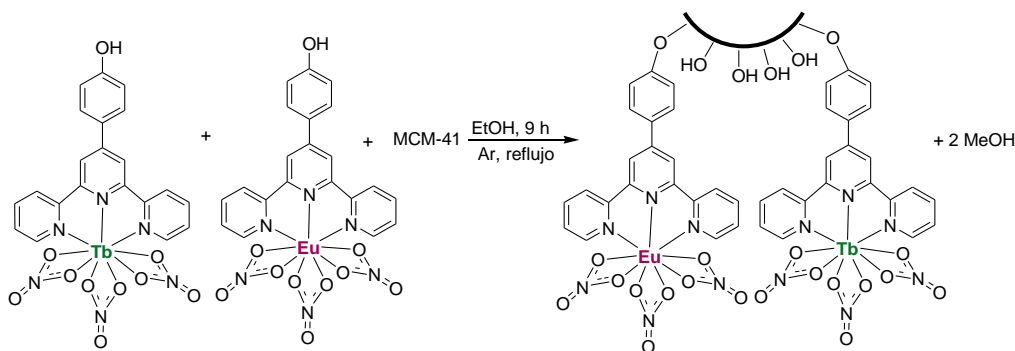
 $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3L_{T4OH}]$  anclado en MCM-41 (M- $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3L_{T4OH}]$ ).

Se prepara siguiendo el mismo procedimiento que para M- $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{T4OH}]$ . Se mezclan 164.0 mg de M- $L_{T4OH}$  disperso en 10 mL de EtOH con 34.6 mg (0.08 mmol) de  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se deja en agitación durante 2 h. Una vez transcurrido este tiempo, se filtra y seca el sólido beige del que se obtienen 137.0 mg. El producto brilla ligeramente de color verde bajo la lámpara UV.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1600, 1369, 1043, 878, 794, 434$ .

 $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{T4OH}]$  y  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3L_{T4OH}]$  anclados en MCM-41 (M- $[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6L_{T4OH}]$ ).

Se preparan con distintas proporciones de los complejos de Eu y Tb pero en todos los casos se sigue el mismo procedimiento (Figura 3.23). Bajo la lámpara UV, brillan naranja a temperatura ambiente y se vuelve más amarillento a baja temperatura.



**Figura 3.23.** Esquema de síntesis de M- $[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6L_{T4OH}]$ .

**Preparación al 33% de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{T4OH}]$  y 67% de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3L_{T4OH}]$  (M- $[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6L_{T4OH}]$ , 33/67).**



Se machacan 12.0 mg (0.02 mmol) de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  con 20.5 mg (0.03 mmol) de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  y se ponen a reflujo de EtOH. A continuación se añaden 97.5 mg (1.62 mmol) de MCM-41. Se emplea un total de 10 mL de EtOH. Se han obtenido 119.5 mg de producto.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1601, 1524, 1478, 1406, 1059, 810, 792, 740, 574, 443$ .

**Preparación al 50% de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  y 50% de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  ( $\text{M}-[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{T4OH}}]$ , 50/50).**

Se machacan 15.4 mg (0.02 mmol) de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  con 15.7 mg (0.02 mmol) de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  y se ponen a reflujo de EtOH. A continuación se añaden 100.0 mg (1.66 mmol) de MCM-41 y un total de 10 mL de EtOH. Se han aislado 123.1 mg de producto.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1484, 1410, 1278, 1041, 836, 810, 790, 743, 732, 639, 575, 436$ .

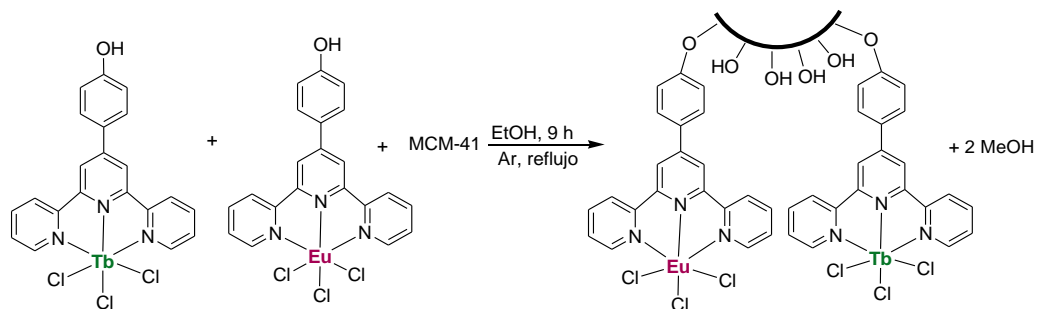
**Preparación al 67% de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  y 33% de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  ( $\text{M}-[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{T4OH}}]$ , 67/33).**

Se machacan 21.0 mg de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  (0.03 mmol) con 11.0 mg de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  (0.02 mmol) y se ponen a reflujo de EtOH. A continuación se añaden 95.0 mg de MCM-41 (1.59 mmol). El volumen total de EtOH también es de 10 mL. Se han pesado 122.5 mg de producto.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1600, 1484, 1409, 1043, 810, 791, 741, 575, 440$ .

**$[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  y  $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  anclados en MCM-41 ( $\text{M}-[\text{Eu/TbCl}_6\text{L}_{\text{T4OH}}]$ ).**

Se preparan todos siguiendo el mismo procedimiento (figura 3.24). Se machacan los complejos de lantánido juntos, se dispersan en 10 mL de EtOH y se añade la matriz que en este caso será MCM-41. Para facilitar la lectura, se presentan los datos de las siguientes reacciones resumidos en una tabla (tabla 3.7).

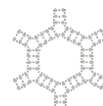


**Figura 3.24.** Esquema de síntesis de  $\text{M-L}_{\text{T4OH}}\text{Eu/Tb-Cl}_3$ .

Brillan de color rosa bajo la lámpara ultravioleta a temperatura ambiente y de color amarillo a baja temperatura. Este cambio de color se ve especialmente cuando la proporción de terbio es mayor.

**Tabla 3.7.** Datos empleados para la síntesis de  $\text{M}-[\text{Eu/TbCl}_6\text{L}_{\text{T4OH}}]$  a distintas proporciones, 33/67%, 50/50% y 67/33%.

Compuesto	$[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$			$[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$\text{M}-[\text{Eu/TbCl}_6\text{L}_{\text{T4OH}}]$	33	8.7	0.02	67	18.4	0.03	99.9	1.66	Rosa	Amarillo verdoso
$\text{M}-[\text{Eu/TbCl}_6\text{L}_{\text{T4OH}}]$	50	13.6	0.02	50	13.8	0.02	100.1	1.67	Rosa	Amarillo
$\text{M}-[\text{Eu/TbCl}_6\text{L}_{\text{T4OH}}]$	67	17.9	0.03	33	9.0	0.02	100.1	1.67	Rosa	Amarillo



- Se han obtenido 114.2 mg de  $M-[Eu/TbCl_6L_{T4OH}]$ , 33/67.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1604, 1522, 1441, 1239, 1050, 820, 791, 569, 439$ .

- Se han aislado 109.7 mg de  $M-[Eu/TbCl_6L_{T4OH}]$ , 50/50.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1600, 1525, 1445, 1235, 1050, 818, 792, 570, 439$ .

- Se han pesado 104.1 mg de  $M-[Eu/TbCl_6L_{T4OH}]$ , 67/33.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1602, 1525, 1440, 1235, 1050, 822, 792, 570, 440$ .

$[Eu(NO_3)_3L_{T4OH}]$  anclado en  $TiO_2$  ( $T-[Eu(NO_3)_3L_{T4OH}]$ ).

Se disuelve  $[Eu(NO_3)_3L_{T4OH}]$  (46.0 mg, 0.069 mmol) en 20 mL de EtOH a reflujo y se añade el  $TiO_2$  (202 mg, 2.53 mmol). Tras 24 h de reacción, se filtra un sólido blanquecino que brilla naranja pero muy tenue. Se pesan 211.8 mg de producto.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1601, 1520, 1482, 1291, 666, 423$ .

### 3.7.2. Derivados de $L_{T3OH}$ anclados a una matriz.

Se ha empleado MCM-41 comercial para la preparación de materiales dopados derivados de  $L_{T3OH}$ .

$[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$ ,  $[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$  y la mezcla de ambos anclados en MCM-41.

Se presentan los datos de las siguientes reacciones resumidos en una tabla (tabla 3.8). En todos los casos se emplean 10 mL de EtOH.

**Tabla 3.8.** Datos empleados para la síntesis de  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$ ,  $M-[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$  y  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T3OH}]$  en la proporción 50/50%.

Compuesto	$[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$			$[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$M-[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$	100	39.2	0.059	0	----	----	135.1	2.25	Naranja	Naranja
$M-[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$	0	----	----	100	39.1	0.058	130.1	2.16	Verde tenue	Verde intenso
$M-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T3OH}]$	50	20.4	0.031	50	21.2	0.032	150.7	2.51	Naranja	Amarillo verdoso

- Se han obtenido 151.4 mg de  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$ . Sus aguas madres brillan ligeramente naranjas bajo la lámpara UV.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1612, 1480, 1416, 1054, 788, 438$ .
- Se han pesado 145.0 mg de  $M-[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$ .  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1612, 1490, 1415, 1058, 788, 439$ .



- Se han obtenido 172.4 mg de  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T3OH}]$ , 50/50. Sus aguas madres brillan ligeramente naranjas bajo la luz UV.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1612, 1481, 1415, 1056, 788, 440$ .

$[EuCl_3L_{T3OH}]$ ,  $[TbCl_3L_{T3OH}]$  y la mezcla de ambos anclados en MCM-41.

En la tabla 3.9 se encuentran los datos de la síntesis de estos compuestos. En todos los casos se han empleado 10 mL de EtOH.

**Tabla 3.9.** Datos de síntesis de  $M-[EuCl_3L_{T3OH}]$ ,  $M-[TbCl_3L_{T3OH}]$  y  $M-[Eu/TbCl_6L_{T3OH}]$  en la proporción 50/50%.

Compuesto	$[EuCl_3L_{T3OH}]$			$[TbCl_3L_{T3OH}]$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$M-[EuCl_3L_{T3OH}]$	100	34.9	0.060	0	----	----	131.4	2.19	Rosa oscuro	Rosa oscuro
$M-[TbCl_3L_{T3OH}]$	0	----	----	100	35.0	0.059	129.4	2.15	Verde tenue	Verde intenso
$M-[Eu/TbCl_6L_{T3OH}]$	50	20.4	0.035	50	20.6	0.035	150.4	2.50	Rosa oscuro	Amarillo

- $M-[EuCl_3L_{T3OH}]$ . Se han pesado 139.9 mg de producto y sus aguas madres brillan naranja bajo la luz UV.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1601, 1573, 1545, 1478, 1417, 1239, 1163, 1052, 806, 791, 736, 438$ .

- $M-[TbCl_3L_{T3OH}]$ . Se han obtenido 138.3 mg de producto.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1600, 1571, 1543, 1482, 1415, 1239, 1163, 1046, 871, 805, 791, 736, 695, 435$ .

- $M-[Eu/TbCl_6L_{T3OH}]$ , 50/50. Se han obtenido 174.3 mg de producto y sus aguas madres brillan naranja bajo la lámpara UV.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1601, 1545, 1580, 1413, 1239, 1163, 1054, 803, 791, 736, 695, 439$ .

$[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$ ,  $[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$  y la mezcla de ambos anclados en  $TiO_2$ .

En la tabla 3.10 se encuentran los valores empleados en la síntesis de los complejos. En todos los casos el volumen empleado de EtOH es de 10 mL.

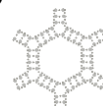
**Tabla 3.10.** Datos empleados para la síntesis de  $T-[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$ ,  $T-[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$  y  $T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T3OH}]$  en la proporción 50/50%.

Compuesto	$[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$			$[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$			$TiO_2$		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$T-[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$	100	36.5	0.055	0	----	----	162.4	2.03	Rosa tenue	Rosa
$T-[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$	0	----	----	100	36.9	0.055	162.3	2.03	Verde tenue	Verde intenso
$T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T3OH}]$	50	22.8	0.034	50	20.5	0.034	203.1	2.54	Rosa tenue	Amarillento

- $T-[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$ . Se han pesado 171.7 mg de producto y sus aguas madres brillan naranja tenue bajo la luz UV.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1611, 1480, 1415, 1298, 1275, 1033, 1014, 787, 411$ .

- $T-[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$ . Se han obtenido 171.3 mg de producto.



IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1612, 1488, 1415, 1299, 1277, 1034, 1014, 786, 415$ .

- $T\text{-}[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{T3OH}}]$  al 50/50. Se han obtenido 220.0 mg de producto y sus aguas madres brillan naranja tenue bajo la lámpara UV.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1611, 1480, 1415, 1298, 1276, 1034, 1014, 786, 407$ .

$[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ ,  $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  y la mezcla de ambos anclados en  $\text{TiO}_2$ .

En la tabla 3.11 se encuentran los datos de la síntesis de los complejos. En todos los casos se han empleado 10 mL de EtOH.

**Tabla 3.11.** Datos de síntesis de  $T\text{-}[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ ,  $T\text{-}[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  y  $T\text{-}[\text{Eu}/\text{TbCl}_6\text{L}_{\text{T3OH}}]$  en la proporción 50/50%.

Compuesto	$[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$			$[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$			$\text{TiO}_2$		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$T\text{-}[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$	100	34.3	0.059	0	----	----	171.3	2.14	Rosa/Naranja	Rosa intenso
$T\text{-}[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$	0	----	----	100	35.2	0.060	173.3	2.17	No brilla	Verde intenso
$T\text{-}[\text{Eu}/\text{TbCl}_6\text{L}_{\text{T3OH}}]$	50	20.2	0.035	50	20.5	0.035	202.2	2.53	Rosa/Naranja	Amarillo

- $T\text{-}[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ . Se han pesado 177.0 mg de producto y sus aguas madres brillan ligeramente naranjas bajo la lámpara UV.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1599, 1482, 1414, 1284, 1243, 1221, 1011, 790, 780, 414$ .

- $T\text{-}[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ . Se han obtenido 198.8 mg de producto.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1600, 1544, 1483, 1415, 1284, 1220, 1011, 781, 414$ .

- $T\text{-}[\text{Eu}/\text{TbCl}_6\text{L}_{\text{T3OH}}]$ , 50/50. Se han obtenido 217.7 mg de producto y sus aguas madres brillan ligeramente naranjas bajo la lámpara UV.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1600, 1544, 1483, 1415, 1284, 1226, 1011, 791, 780, 391$ .

### 3.7.3. Derivados de $\text{L}_{\text{T4ester}}$ anclados a una matriz.

Se ha empleado MCM-41 comercial para la preparación de materiales dopados derivados de  $\text{L}_{\text{T4ester}}$ . En la tabla 3.12 se presentan los datos correspondientes para la síntesis de los distintos complejos.

$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$ ,  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$  y la mezcla de ambos anclados en MCM-41.

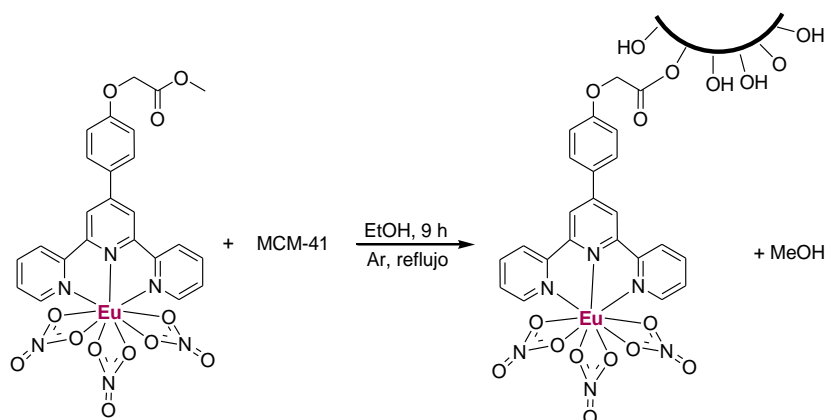
**Tabla 3.12.** Datos empleados para la síntesis de  $\text{M}\text{-}[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$ ,  $\text{M}\text{-}[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$  y  $\text{M}\text{-}[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{T4ester}}]$  en la proporción de 50/50%.

Compuesto	$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$			$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$\text{M}\text{-}[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$	100	16.7	0.02	0	----	----	50.1	0.83	Naranja	Naranja
$\text{M}\text{-}[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$	0	----	----	100	17.0	0.02	50.1	0.83	Verde	Verde
$\text{M}\text{-}[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{T4ester}}]$	50	16.7	0.02	50	17.2	0.02	100.0	1.66	Naranja	Amarillo



En todos los casos se pasa de una suspensión blanquecina a traslúcida al añadir la matriz mesoporosa de MCM-41.

- Se pesan 63.2 mg de  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$  (figura 3.25).



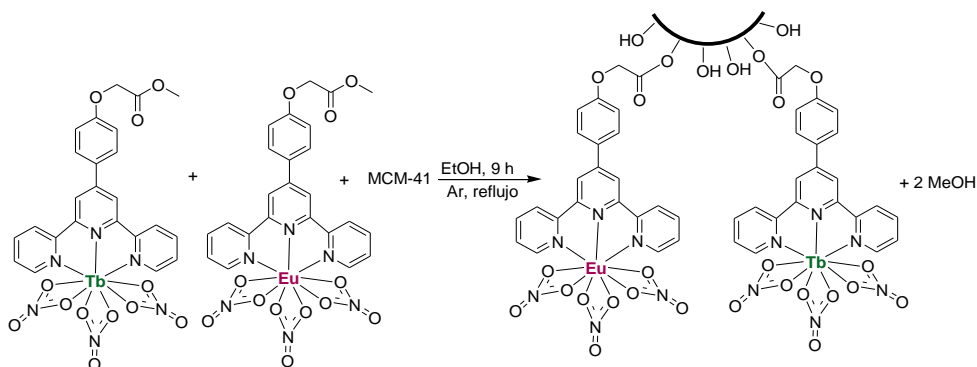
**Figura 3.25.** Síntesis de  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$ .

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1762, 1598, 1483, 1288, 1182, 1031, 879, 833, 788, 592, 427$ .

- Se obtienen 64.1 mg de  $M-[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$ .

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1763, 1599, 1469, 1286, 1182, 1031, 879, 833, 788, 591, 430$ .

- Se aíslan 118.9 mg de  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T4ester}]$ , 50/50 (figura 3.26).

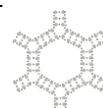


**Figura 3.26.** Síntesis de  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T4ester}]$ .

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1751, 1601, 1483, 1218, 1043, 813, 791, 593, 434$ .

$[EuCl_3L_{T4ester}]$ ,  $[TbCl_3L_{T4ester}]$  y la mezcla de ambos anclados en MCM-41.

En la tabla 3.13 se presentan los valores empleados para la síntesis de los distintos compuestos. Se emplean 15 mL de EtOH.



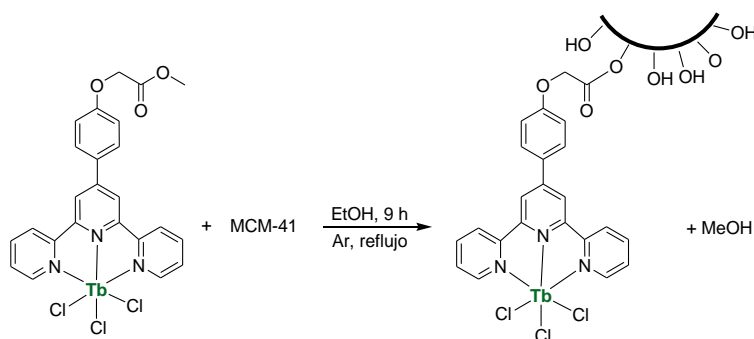
**Tabla 3.13.** Datos empleados para la síntesis de  $M-[EuCl_3L_{T4ester}]$ ,  $M-[TbCl_3L_{T4ester}]$  y  $M-[Eu/TbCl_6L_{T4ester}]$  en la proporción de 50/50%.

Compuesto	$[EuCl_3L_{T4ester}]$			$[TbCl_3L_{T4ester}]$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$M-[EuCl_3L_{T4ester}]$	100	44.9	0.07	0	----	----	150.8	2.51	Naranja	Naranja
$M-[TbCl_3L_{T4ester}]$	0	----	----	100	45.5	0.07	149.6	2.49	Verde tenue	Verde
$M-[Eu/TbCl_6L_{T4ester}]$	50	22.8	0.04	50	23.0	0.04	150.9	2.51	Naranja	Verde

- Se aíslan 145.3 mg de  $M-[EuCl_3L_{T4ester}]$ .

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1520, 1485, 1398, 1048, 801, 581, 438$ .

- Se pesan 144.6 mg de  $M-[TbCl_3L_{T4ester}]$  (figura 3.27).

**Figura 3.27.** Síntesis de  $M-L_{T4ester}TbCl_3$ .

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1610, 1516, 1486, 1399, 1044, 801, 579, 435$ .

- Se obtienen 157.5 mg de  $M-[Eu/TbCl_6L_{T4ester}]$ , 50/50.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1517, 1485, 1401, 1046, 799, 579, 435$ .

$[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$ ,  $[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$  y la mezcla de ambos anclados en  $TiO_2$ .

Se presentan los datos empleados para la síntesis en la tabla 3.14. Se emplean 10 mL de EtOH.

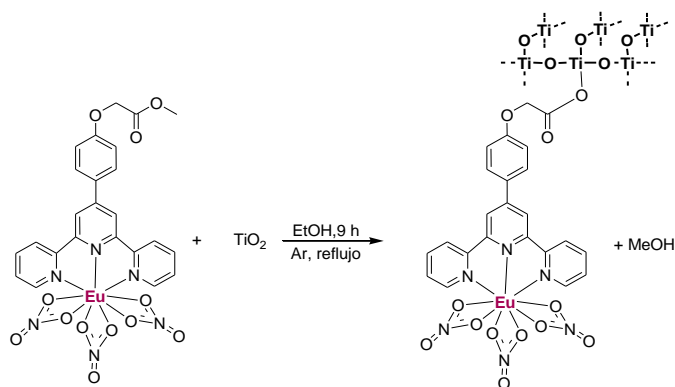
**Tabla 3.14.** Datos empleados para la síntesis de  $T-[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$ ,  $T-[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$  y  $T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T4ester}]$  en la proporción de 50/50%.

Compuesto	$[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$			$[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$			$TiO_2$		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$T-[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$	100	15.2	0.02	0	----	----	60.0	0.75	Naranja	Naranja
$T-[Tb(NO_3)_3L_{T4ester}]$	0	----	----	100	15.1	0.02	60.7	0.75	Verde	Verde
$T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T4ester}]$	50	15.1	0.02	50	15.2	0.02	120.0	1.50	Naranja	Amarillo

- Se obtienen 61.8 mg de  $T-[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$  (figura 3.28).







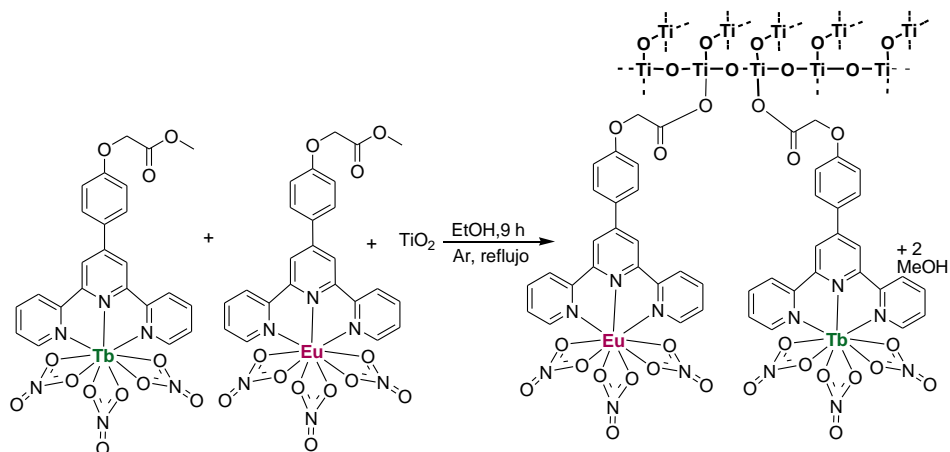
**Figura 3.28.** Síntesis de  $T\text{-}[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{4\text{ester}}]$ .

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1758, 1600, 1482, 1290, 1184, 1014, 833, 788, 740, 660, 591, 412$ .

- Se pesan 72.2 mg de  $T\text{-}[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{4\text{ester}}]$ .

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1749, 1600, 1482, 1285, 1193, 1015, 880, 832, 787, 739, 636, 590, 392$ .

- Se aíslan 152.7 mg de  $T\text{-}[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6\text{LT}_{4\text{ester}}]$ , 50/50 (figura 3.29).



**Figura 3.29.** Síntesis de  $T\text{-}[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6\text{LT}_{4\text{ester}}]$ .

**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1750, 1600, 1482, 1286, 1194, 1015, 787, 637, 590, 406$ .

$[\text{EuCl}_3\text{LT}_{4\text{ester}}]$ ,  $[\text{TbCl}_3\text{LT}_{4\text{ester}}]$  y la mezcla de ambos anclados en  $\text{TiO}_2$ .

En la tabla 3.15 se encuentran los datos de la síntesis de los complejos. En todos los casos se han empleado 15 mL de EtOH.



**Tabla 3.15.** Datos de síntesis de T-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>], T-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] y T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4ester</sub>] en proporción 50/50%.

Compuesto	[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]			[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]			TiO <sub>2</sub>		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	T <sup>a</sup> ambiente	Baja T <sup>a</sup>
T-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	100	38.8	0.059	0	----	----	170.8	2.14	Naranja tenue	Naranja tenue
T-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	0	----	----	100	38.8	0.059	171.2	2.14	Verde muy tenue	verdoso
T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	50	22.8	0.035	50	23.1	0.035	200.6	2.51	Naranja tenue	Verdoso

- T-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>]. Se han pesado 167.1 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1599, 1483, 1194, 1046, 392$ .
- T-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>]. Se han obtenido 165.1 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1621, 1046, 402$ .
- T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4ester</sub>], 50/50. Se han obtenido 199.7 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1598, 1046, 383$ .

#### 3.7.4. Derivados de L<sub>TAMPS</sub> anclados a una matriz.

[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>], [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] y la mezcla de ambos anclados en MCM-41.

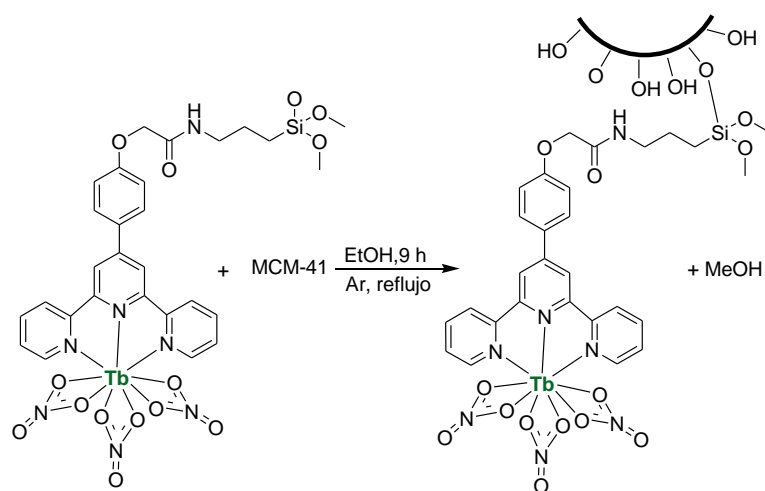
En la tabla 3.16 se encuentran los valores empleados en la síntesis de los complejos. En todos los casos el volumen empleado de EtOH es de 15 mL, salvo para M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] y M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] cuyo volumen fue de 25 mL.

**Tabla 3.16.** Datos empleados para la síntesis de M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>], M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] y M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] a distintas proporciones, 5/95%, 33/67%, 50/50%, 67/33% y 95/5%.

Compuesto	[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]			[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	T <sup>a</sup> ambiente	Baja T <sup>a</sup>
M-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	100	121.0	0.14	0	----	----	300.0	4.99	Naranja	Naranja
M-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	0	----	----	100	121.7	0.14	300.0	4.99	Verde	Verde
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	5	1.9	0.0022	95	38.8	0.044	102.0	1.70	Naranja amarillento	Verde
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	33	13.7	0.016	67	27.5	0.031	100.0	1.66	Naranja	Amarillo/Verde
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	50	21.8	0.025	50	19.9	0.022	100.0	1.66	Naranja	Amarillo
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	67	28.4	0.032	33	13.6	0.015	101.7	1.69	Naranja	Amarillo
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	95	39.3	0.044	5	3.4	0.0038	100.5	1.67	Naranja	Naranja amarillento

En la figura 3.30 se presenta el esquema de la síntesis de M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] como ejemplo, que será extensible para la síntesis del resto de compuestos.





**Figura 3.30.** Síntesis de  $M\text{-}[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]\text{L}_{\text{TAMPS}}$ .

Todos los IR presentan las mismas bandas, por lo que solo se presentan los resultados de una selección de compuestos para no ser reiterativos.

- $M\text{-}[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]\text{L}_{\text{TAMPS}}$ . Se han pesado 415,7 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1700, 1603, 1517, 1482, 1429, 1300, 1235, 1059, 813, 793, 739, 659, 589, 440$ .
- $M\text{-}[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]\text{L}_{\text{TAMPS}}$ . Se han obtenido 402,5 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1517, 1483, 1430, 1299, 1235, 1052, 813, 794, 740, 660, 583, 439$ .
- $M\text{-}[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6]\text{L}_{\text{TAMPS}}$ , 5/95. Se han aislado 132.1 mg de producto.
- $M\text{-}[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6]\text{L}_{\text{TAMPS}}$ , 33/67. Se han obtenido 129.1 mg de producto.
- $M\text{-}[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6]\text{L}_{\text{TAMPS}}$ , 50/50. Se han pesado 130.5 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1602, 1519, 1482, 1428, 1293, 1235, 1046, 813, 793, 740, 660, 578, 437$ .
- $M\text{-}[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6]\text{L}_{\text{TAMPS}}$ , 67/33. Se han aislado 117.8 mg de producto.
- $M\text{-}[\text{Eu}/\text{Tb}(\text{NO}_3)_6]\text{L}_{\text{TAMPS}}$ , 95/5. Se han obtenido 131.5 mg de producto.

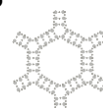
$[\text{EuCl}_3]\text{L}_{\text{TAMPS}}$ ,  $[\text{TbCl}_3]\text{L}_{\text{TAMPS}}$  y la mezcla de ambos anclados en MCM-41.

En la tabla 3.17 se encuentran los valores empleados en la síntesis de los complejos. En todos los casos el volumen empleado de EtOH es de 15 mL.

**Tabla 3.17.** Datos empleados para la síntesis de  $M\text{-}[\text{EuCl}_3]\text{L}_{\text{TAMPS}}$ ,  $M\text{-}[\text{TbCl}_3]\text{L}_{\text{TAMPS}}$  y  $M\text{-}[\text{Eu}/\text{TbCl}_6]\text{L}_{\text{TAMPS}}$  a distintas proporciones, 33/67%, 50/50% y 67/33%.

Compuesto	$[\text{EuCl}_3]\text{L}_{\text{TAMPS}}$			$[\text{TbCl}_3]\text{L}_{\text{TAMPS}}$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$M\text{-}[\text{EuCl}_3]\text{L}_{\text{TAMPS}}$	100	32.7	0.041	0	----	----	87.8	1.46	Naranja	Naranja
$M\text{-}[\text{TbCl}_3]\text{L}_{\text{TAMPS}}$	0	----	----	100	38.8	0.048	107.0	1.78	Verde	Verde
$M\text{-}[\text{Eu}/\text{TbCl}_6]\text{L}_{\text{TAMPS}}$	33	12.0	0.015	67	24.9	0.031	100.2	1.67	Naranja	Verde
$M\text{-}[\text{Eu}/\text{TbCl}_6]\text{L}_{\text{TAMPS}}$	50	18.3	0.023	50	18.7	0.023	100.6	1.67	Naranja	verde
$M\text{-}[\text{Eu}/\text{TbCl}_6]\text{L}_{\text{TAMPS}}$	67	24.7	0.031	33	12.4	0.015	100.4	1.67	Naranja	Amarillo

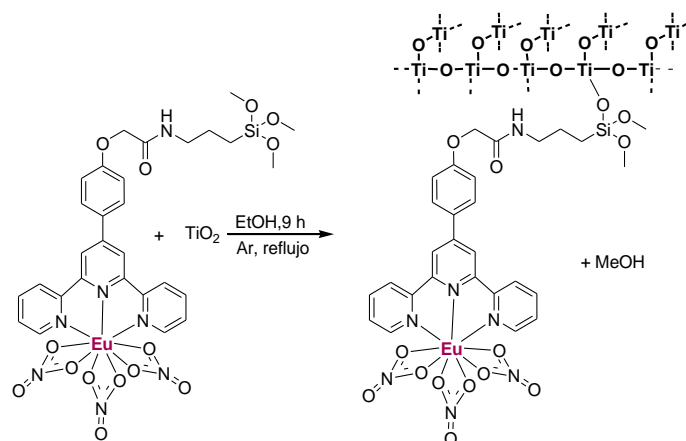
Puesto que los IR prácticamente no varían, se presenta una selección de estos como ejemplo.



- $M-[EuCl_3L_{TAMPS}]$ . Se han pesado 98,7 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1602, 1518, 1483, 1430, 1239, 1055, 792, 575, 442$ .
- $M-[TbCl_3L_{TAMPS}]$ . Se han obtenido 133.8 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1518, 1483, 1239, 1062, 792, 581, 446$ .
- $M-[Eu/TbCl_6L_{TAMPS}]$ , 33/67. Se han aislado 124.0 mg de producto. Las aguas madres brillan rosa bajo la lámpara UV.
- $M-[Eu/TbCl_6L_{TAMPS}]$ , 50/50. Se han pesado 142.5 mg de producto y las aguas madres brillan rosa bajo la luz UV.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1601, 1544, 1519, 1483, 1431, 1231, 1188, 1050, 829, 791, 748, 660, 599, 439$ .
- $M-[Eu/TbCl_6L_{TAMPS}]$ , 67/33. Se han obtenido 112.5 mg de producto y sus aguas madres brillan rosa bajo la luz UV.

$[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ ,  $[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y la mezcla de ambos anclados en  $TiO_2$ .

En la tabla 3.18 se encuentran los valores empleados en la síntesis de los complejos. En todos los casos el volumen empleado de EtOH es de 15 mL. Como ejemplo se presenta en el figura 3.31 la síntesis de  $T-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ , extensible al resto de compuestos.



**Figura 3.31.** Síntesis de  $T-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ .

**Tabla 3.18.** Datos empleados para la síntesis de  $T-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ ,  $T-[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y  $T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  a distintas proporciones, 33/67%, 50/50% y 67/33%.

Compuesto	$[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			$[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			$TiO_2$		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$T-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$	100	61.6	0.070	0	----	----	204.0	2.55	Naranja	Naranja
$T-[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$	0	----	----	100	37.0	0.042	121.6	1.52	Verde	Verde
$T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	33	10.1	0.011	67	25.8	0.029	106.0	1.33	Naranja	Verde
$T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	50	15.0	0.017	50	15.1	0.017	114.0	1.43	Naranja	Amarillo
$T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	67	21.5	0.024	33	10.4	0.012	103.0	1.29	Naranja	Amarillo

- $T-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ . Se han pesado 233.7 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1517, 1485, 1429, 1405, 1308, 1186, 1120, 1014, 790, 654, 418$ .



- $T-[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ . Se han obtenido 146.0 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1568, 1517, 1484, 1427, 1406, 1306, 1188, 1119, 1014, 787, 634, 410$ .
- $T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}], 33/67$ . Se han aislado 129.7 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1602, 1573, 1518, 1484, 1431, 1406, 1291, 1246, 1186, 1167, 1078, 1015, 785, 627, 394$ .
- $T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}], 50/50$ . Se han aislado 138,2 mg de producto.
- $T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}], 67/33$ . Se han aislado 120.9 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1520, 1484, 1308, 1122, 719, 430$ .

$[EuCl_3L_{TAMPS}]$ ,  $[TbCl_3L_{TAMPS}]$  anclados en  $TiO_2$ .

En la tabla 3.19 se encuentran los valores empleados en la síntesis de los complejos. En todos los casos el volumen empleado de EtOH es de 15 mL.

**Tabla 3.19.** Datos empleados para la síntesis de  $T-[Eu/TbCl_6L_{TAMPS}]$  a distintas proporciones, 33/67%, 50/50% y 67/33%.

Compuesto	$[EuCl_3L_{TAMPS}]$			$[TbCl_3L_{TAMPS}]$			$TiO_2$		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$T-[Eu/TbCl_6L_{TAMPS}]$	33	8.7	0.011	67	21.0	0.026	112.5	1.41	Naranja	Verdoso
$T-[Eu/TbCl_6L_{TAMPS}]$	50	14.1	0.018	50	13.4	0.016	105.3	1.32	Naranja	Verdoso
$T-[Eu/TbCl_6L_{TAMPS}]$	67	18.0	0.022	33	8.4	0.010	105.2	1.32	Naranja	Verdoso

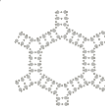
- $T-[Eu/TbCl_6L_{TAMPS}], 33/67$ . Se han aislado 119.9 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1743, 1600, 1516, 1481, 1429, 1263, 1186, 1077, 1011, 790, 655, 429$ .
- $T-[Eu/TbCl_6L_{TAMPS}], 50/50$ . Se han pesado 112.9 mg de producto.
- $T-[Eu/TbCl_6L_{TAMPS}], 67/33$ . Se han obtenido 109.6 mg de producto.

$[Yb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ ,  $[Er(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y la mezcla de ambos anclados en MCM-41.

Los valores empleados en la síntesis de los complejos se encuentran en la tabla 3.20. En todos los casos el volumen empleado de EtOH es de 10 mL.

**Tabla 3.20.** Datos empleados para la síntesis de  $M-[Yb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ ,  $M-[Er(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y  $M-[Yb/Er(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  a distintas proporciones, 5/95%, 33/67%, 50/50%, 67/33% y 95/5%.

Compuesto	$[Yb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			$[Er(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$M-[Yb/Er(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	5	2.3	0.0025	95	40.0	0.045	100.8	1.68	Nada, es IR	Nada, es IR
$M-[Yb/Er(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	33	13.6	0.015	67	28.0	0.031	101.0	1.68	Nada, es IR	Nada, es IR
$M-[Yb/Er(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	50	22.0	0.024	50	20.3	0.023	100.7	1.68	Nada, es IR	Nada, es IR
$M-[Yb/Er(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	67	27.6	0.030	33	14.3	0.016	100.2	1.67	Nada, es IR	Nada, es IR
$M-[Yb/Er(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	95	40.4	0.045	5	2.4	0.0027	101.1	1.68	Nada, es IR	Nada, es IR



### 3. Parte Experimental / Experimental Details.

- Se obtienen 125.5 mg de  $M-[Yb/Er(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$ , 5/95.
- Se pesan 123.5 mg de  $M-[Yb/Er(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$ , 33/67.
- Se obtienen 139.0 mg de  $M-[Yb/Er(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$ , 50/50.
- Se pesan 137.3 mg de  $M-[Yb/Er(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$ , 67/33.
- Se obtienen 108.1 mg de  $M-[Yb/Er(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$ , 95/5.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1571, 1545, 1517, 1484, 1432, 1406, 1237, 1163, 1055, 804, 732, 704, 683, 660, 442$ .

Mezcla de  $[Yb(NO_3)_3]_{L_{TAMPS}}$  y  $[Eu(NO_3)_3]_{L_{TAMPS}}$  anclada en MCM-41.

Las cantidades necesarias para la síntesis de  $M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$  en sus distintas proporciones se encuentran en la tabla 3.21. En todos los casos, se emplean 15 mL de EtOH como medio de dispersión.

**Tabla 3.21.** Datos empleados para la síntesis de  $M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$  a distintas proporciones, 5/95%, 33/67%, 50/50%, 67/33% y 95/5%.

Compuesto	$[Yb(NO_3)_3]_{L_{TAMPS}}$			$[Eu(NO_3)_3]_{L_{TAMPS}}$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$	5	4.0	0.0044	95	46.0	0.052	104.0	1.73	Naranja	Naranja
$M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$	33	15.4	0.017	67	27.7	0.031	100.0	1.66	Naranja	Naranja
$M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$	50	18.5	0.020	50	18.5	0.021	99.9	1.66	Naranja	Naranja
$M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$	67	28.0	0.031	33	13.0	0.015	101.5	1.69	Naranja	Naranja
$M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$	95	39.9	0.044	5	2.7	0.0031	101.0	1.68	Naranja	Naranja

- Se obtienen 115.7 mg de  $M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$ , 5/95.
- Se aislan 121.0 mg de  $M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$ , 33/67.
- Se obtienen 158.9 mg de  $M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$ , 50/50.
- IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1520, 1483, 1429, 1406, 1228, 1163, 1058, 793, 729, 678, 657, 562, 443$ .
- Se pesan 130.2 mg de  $M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$ , 67/33.
- IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1520, 1482, 1430, 1237, 1054, 873, 793, 440$ .
- Se aislan 128.9 mg de  $M-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$ , 95/5.

Mezcla de  $[Yb(NO_3)_3]_{L_{TAMPS}}$  y  $[Eu(NO_3)_3]_{L_{TAMPS}}$  anclada en  $TiO_2$ .

En la tabla 3.22 se encuentran los datos empleados para la síntesis de  $T-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$  con proporción 67/33%. Se emplean 15 mL de EtOH como medio de dispersión.

**Tabla 3.22.** Datos empleados para la síntesis de  $T-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$  al 67% de  $[Yb(NO_3)_3]_{L_{TAMPS}}$  y 33% de  $[Eu(NO_3)_3]_{L_{TAMPS}}$  (67/33).

Compuesto	$[Yb(NO_3)_3]_{L_{TAMPS}}$			$[Eu(NO_3)_3]_{L_{TAMPS}}$			$TiO_2$		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$T-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{L_{TAMPS}}$	67	52.6	0.06	33	12.7	0.01	253.2	3.17	Naranja	Naranja



- Se han aislado 288.4 mg de  $T-[Yb/Eu(NO_3)_6]_{TAMPS}$ , 67/33.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1601, 1568, 1543, 1515, 1482, 1431, 1406, 1294, 1246, 1187, 1016, 790, 410$ .

Mezcla de  $[Yb(NO_3)_3]_{TAMPS}$  y  $[Tb(NO_3)_3]_{TAMPS}$  anclada en MCM-41.

Las cantidades empleadas en la síntesis de  $M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$  en sus distintas proporciones se encuentran en la tabla 3.23. Se añaden 10 mL de EtOH como medio de dispersión en todos los casos.

**Tabla 3.23.** Datos empleados para la síntesis de  $M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$  a distintas proporciones, 5/95%, 33/67%, 50/50%, 67/33% y 95/5%.

Compuesto	$[Yb(NO_3)_3]_{TAMPS}$			$[Tb(NO_3)_3]_{TAMPS}$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$	5	3.6	0.0040	95	40.0	0.045	100.0	1.66	No se observa	Verde intenso
$M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$	33	16.0	0.018	67	29.0	0.033	102.0	1.70	No se observa	Verde intenso
$M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$	50	22.4	0.025	50	21.8	0.024	100.5	1.67	Rosado	Verde intenso
$M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$	67	27.6	0.030	33	13.2	0.015	99.7	1.66	Rosado	Verde intenso
$M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$	95	39.8	0.044	5	2.1	0.0024	101.6	1.69	Rosado	Verde intenso

- Se han obtenido 130.7 mg de  $M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$ , 5/95.
- Se han aislado 131.4 mg de  $M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$ , 33/67.
- Se han pesado 120.8 mg de  $M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$ , 50/50.
- Se han aislado 137.1 mg de  $M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$ , 67/33.
- Se han pesado 127.7 mg de  $M-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$ , 95/5.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1515, 1483, 1429, 1232, 1163, 1054, 794, 683, 440$ .

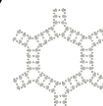
Mezcla de  $[Yb(NO_3)_3]_{TAMPS}$  y  $[Tb(NO_3)_3]_{TAMPS}$  anclada en  $TiO_2$ .

Los datos de la síntesis de  $T-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$  en la proporción 67/33% se encuentran en la tabla 3.24. En este caso se emplean 15 mL de EtOH como medio de dispersión.

**Tabla 3.24.** Datos empleados para la síntesis de  $T-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$  al 67% de  $[Yb(NO_3)_3]_{TAMPS}$  y 33% de  $[Tb(NO_3)_3]_{TAMPS}$  (67/33).

Compuesto	$[Yb(NO_3)_3]_{TAMPS}$			$[Tb(NO_3)_3]_{TAMPS}$			$TiO_2$		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$T-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$	67	63.6	0.07	33	14.2	0.02	303.7	3.80	Rosado	Verde

- Se han aislado 360.7 mg de  $T-[Yb/Tb(NO_3)_6]_{TAMPS}$ , 67/33.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1571, 1545, 1519, 1483, 1432, 1406, 1295, 1247, 1187, 1167, 1079, 1016, 790, 395$ .



[Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] y su mezcla con [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] anclados en MCM-41.

En la tabla 3.25 se encuentran los valores empleados en la síntesis de los complejos. En todos los casos el volumen empleado de EtOH es de 15 mL.

**Tabla 3.25.** Datos empleados para la síntesis de M-[Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] y M-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] a distintas proporciones, 5/95%, 33/67%, 67/33% y 95/5%.

Compuesto	[Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]			[Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	T <sup>a</sup> ambiente	Baja T <sup>a</sup>
M-[Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	100	120.3	0.14	0	----	----	300.0	4.99	Rosa claro	Rosa claro
M-[Sm/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	5	3.3	0.0037	95	39.2	0.044	100.2	1.67	Rosa	Turquesa
M-[Sm/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	33	13.2	0.015	67	27.5	0.031	99.6	1.66	Rosa	Malva
M-[Sm/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	67	26.6	0.030	33	13.3	0.015	99.4	1.65	Rosa	Rosa
M-[Sm/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	95	38.8	0.044	5	2.8	0.0032	99.7	1.66	Rosa anaranjado	Rosa

- M-[Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>]. Se han aislado 407.3 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1604, 1517, 1483, 1432, 1302, 1052, 813, 793, 743, 579, 440$ .
- M-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>], 5/95. Se han pesado 127.8 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1513, 1483, 1427, 1295, 1235, 1057, 793, 736, 683, 660, 574, 442$ .
- M-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>], 33/67. Se han obtenido 131.9 mg de producto.
- M-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>], 67/33. Se han pesado 125.2 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1515, 1485, 1429, 1228, 1059, 793, 732, 683, 660, 567, 447$ .
- M-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>], 95/5. Se han obtenido 130.9 mg de producto.

Mezcla de [Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] y [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] anclada en TiO<sub>2</sub>.

En la tabla 3.26 se encuentran los valores empleados en la síntesis de T-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] en la proporción 67/33%. En este caso el volumen de EtOH empleado es de 10 mL.

**Tabla 3.26.** Datos empleados para la síntesis de T-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67% de [Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] y 33% de [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] (67/33).

Compuesto	[Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]			[Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]			TiO <sub>2</sub>		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	T <sup>a</sup> ambiente	Baja T <sup>a</sup>
T-[Sm/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ]	67	61.1	0.07	33	26.5	0.03	311.2	3.90	Rosa	Rosa

- T-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>], 67/33. Se han pesado 378.8 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1602, 1517, 1483, 1429, 1305, 1189, 1125, 1014, 790, 406$ .

Mezcla de [Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] y [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] anclada en MCM-41.

En la tabla 3.27 se encuentran los valores empleados en la síntesis de los complejos. En todos los casos el volumen empleado de EtOH es de 10 mL.





**Tabla 3.27.** Datos empleados para la síntesis de  $M-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  a distintas proporciones, 5/95%, 33/67%, 50/50%, 67/33% y 95/5%.

Compuesto	$[Sm(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			$[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$M-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	5	2.1	0.0024	95	36.0	0.040	103.9	1.73	No se observa	Verde
$M-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	33	13.1	0.015	67	29.0	0.033	100.4	1.67	Rosado	Verde
$M-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	50	21.0	0.024	50	21.3	0.024	99.8	1.66	Rosado	Verde
$M-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	67	25.0	0.028	33	19.0	0.021	106.7	1.78	Rosado	versodo
$M-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	95	38.8	0.044	5	3.6	0.0040	100.0	1.66	Rosado	Azulado

Para evitar reiteraciones se presentan un IR, ya que todos presentan bandas prácticamente idénticas.

- Se obtienen 124.8 mg de  $M-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 5/95.
  - Se pesan 130.4 mg de  $M-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 33/67.
  - Se obtienen 137.3 mg de  $M-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 50/50.
  - Se pesan 136.1 mg de  $M-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 67/33.
- IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1602, 1517, 1482, 1432, 1291, 1235, 1057, 829, 813, 793, 740, 660, 588, 443$ .
- Se obtienen 134.4 mg de  $M-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 95/5.

Mezcla de  $[Sm(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y  $[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  anclada en  $TiO_2$ .

Las cantidades empleadas en la síntesis de  $T-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  a distintas proporciones se encuentran en la tabla 3.28. En todos los casos el volumen empleado de EtOH es de 15 mL.

**Tabla 3.28.** Datos empleados para la síntesis de  $T-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  a distintas proporciones, 33/67%, 50/50% y 67/33%.

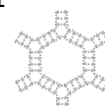
Compuesto	$[Sm(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			$[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			$TiO_2$		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$T-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	33	9.1	0.010	67	20.6	0.023	100.0	1.25	No brilla	Verde
$T-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	50	14.2	0.016	50	13.4	0.015	105.4	1.32	Rosado	Verde
$T-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	67	20.4	0.023	33	10.2	0.012	111.0	1.39	Rosado	Verde

Debido a que todos los IR son prácticamente idénticos se presenta tan solo uno como ejemplo.

- Se pesan 124.3 mg de  $T-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 33/67.
- IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1600, 1518, 1481, 1429, 1286, 1243, 1185, 1165, 1121, 1077, 1013, 788, 729, 658, 427$ .
- Se obtienen 114.5 mg de  $T-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 50/50.
  - Se aíslan 128.1 mg de  $T-[Sm/Tb(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 67/33.

Mezcla de  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y  $[Gd(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  anclada en MCM-41.

Los datos necesarios, para la síntesis de  $M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  en sus distintas proporciones, se encuentran en la tabla 3.29. En todos los casos, se emplean 15 mL de EtOH como medio de dispersión.



**Tabla 3.29.** Datos empleados para la síntesis de  $M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  a distintas proporciones, 5/95%, 33/67%, 67/33% y 95/5%.

Compuesto	$[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			$[Gd(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	5	2.1	0.0024	95	38.8	0.044	100.3	1.67	Naranja	Amarillo
$M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	33	13.6	0.015	67	27.2	0.031	99.6	1.66	Naranja	Naranja
$M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	67	27.2	0.031	33	13.4	0.015	100.3	1.67	Naranja	Naranja
$M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	95	38.8	0.044	5	3.6	0.0040	99.6	1.66	Naranja	Naranja

- Se han pesado 137.3 mg de  $M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 5/95.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1571, 1517, 1483, 1429, 1235, 1163, 1055, 793, 732, 662, 570, 439$ .
- Se han obtenido 133.2 mg de  $M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 33/67.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1630, 1601, 1568, 1515, 1483, 1290, 1232, 1160, 1055, 793, 727, 660, 574, 441$ .
- Se han obtenido 129.9 mg de  $M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 67/33.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1603, 1575, 1543, 1517, 1483, 1427, 1235, 1184, 1160, 1056, 792, 732, 657, 569, 442$ .
- Se han pesado 137.7 mg de  $M-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 95/5.

Mezcla de  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y  $[Gd(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  anclada en  $TiO_2$ .

En la tabla 3.30 se encuentran los valores empleados en la síntesis de  $T-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  en la proporción 67/33%. Se emplean 10 mL de EtOH.

**Tabla 3.30.** Datos empleados para la síntesis de  $T-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  al 67% de  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y 33% de  $[Gd(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  (67/33).

Compuesto	$[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			$[Gd(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			$TiO_2$		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$T-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	67	61.1	0.07	33	25.8	0.03	300.0	3.76	Naranja	Naranja

- $T-[Eu/Gd(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 67/33. Se han aislado 402.0 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2923, 2851, 1735, 1602, 1571, 1543, 1517, 1483, 1429, 1404, 1292, 1239, 1189, 1165, 1078, 1028, 1014, 829, 790, 410$ .

Mezcla de  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y  $[Dy(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  anclada en MCM-41.

En la tabla 3.31 se encuentran los valores empleados en la síntesis de  $M-[Eu/Dy(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  en la proporción 50/50%. Se emplean 4 mL de EtOH.

**Tabla 3.31.** Datos empleados para la síntesis de  $M-[Eu/Dy(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  al 50% de  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y 50% de  $[Dy(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  (50/50).

Compuesto	$[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			$[Dy(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$M-[Eu/Dy(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	50	29.1	0.03	50	30.0	0.03	146.0	2.43	Naranja	Naranja



- $M-[Eu/Dy(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 50/50. Se han aislado 223.8 mg de producto.  
IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1645, 1603, 1515, 1483, 1429, 1230, 1044, 810, 792, 743, 660, 436$ .

Mezcla de  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y  $[Tm(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  anclada en MCM-41.

En la tabla 3.32 se encuentran los valores empleados en la síntesis de  $M-[Eu/Tm(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  con proporción 50/50%. Se emplean 5 mL de EtOH.

**Tabla 3.32.** Datos empleados para la síntesis de  $M-[Eu/Tm(NO_3)_6L_{TAMPS}]$  al 50% de  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  y 50% de  $[Tm(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  (50/50).

Compuesto	$[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			$[Tm(NO_3)_3L_{TAMPS}]$			MCM-41		Color de emisión bajo UV	
	%	mg	mmol	%	mg	mmol	mg	mmol	Tª ambiente	Baja Tª
$M-[Eu/Tm(NO_3)_6L_{TAMPS}]$	50	30.8	0.04	50	31.3	0.04	153.1	2.55	Rosa	Rosa

- $M-[Eu/Tm(NO_3)_6L_{TAMPS}]$ , 50/50. Se han aislado 237.8 mg de producto.

IR:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1643, 1603, 1568, 1515, 1483, 1429, 1303, 1225, 1186, 1051, 831, 810, 792, 746, 660, 639, 442$ .

### 3.8. Estudios de lixiviación.

La metodología seguida consiste en pesar una cantidad determinada de compuesto y añadirle un volumen conocido de disolvente. Dejamos la mezcla en el baño de ultrasonidos durante 5 h y centrifugamos hasta ver la completa separación de las fases. Debido a que las cantidades empleadas son pequeñas, la disolución se analiza por espectrometría de masas (MALDI<sup>+</sup>). Tanto los valores empleados como los resultados obtenidos se presentan en las siguientes tablas.

Los resultados obtenidos para los derivados de  $L_{T3OH}$  empleando EtOH como disolvente se presentan en la tabla 3.33.

**Tabla 3.33.** Datos de estudios de lixiviación y el resultado observado.

Compuestos	mg pesados	mL EtOH	Señal de complejo/s
$M-[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$	6.5	2	No
$M-[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$	6.3	2	Si
$M-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T3OH}]$	6.3	2	Si
$M-[EuCl_3L_{T3OH}]$	6.5	2	Si
$M-[TbCl_3L_{T3OH}]$	6.3	2	No
$M-[Eu/TbCl_6L_{T3OH}]$	6.6	2	No
$T-[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$	6.4	2	Si
$T-[Tb(NO_3)_3L_{T3OH}]$	6.8	2	Si
$T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T3OH}]$	6.6	2	Si
$T-[EuCl_3L_{T3OH}]$	7.2	2	No
$T-[TbCl_3L_{T3OH}]$	6.4	2	No
$T-[Eu/TbCl_6L_{T3OH}]$	6.9	2	No



Esta prueba se repitió para todos los complejos tres veces. En el segundo lavado se observaron, para todos los compuestos, tan sólo señales debidas al ligando  $L_{T3OH}$  y en el tercero ya no se observaron señales propias del complejo ni del ligando.

Los resultados obtenidos para los derivados de  $L_{T4OH}$  empleando EtOH como disolvente se presentan en la tabla 3.34.

**Tabla 3.34.** Datos de estudios de lixiviación y el resultado observado.

Compuestos	mg <sub>pesados</sub>	mL <sub>EtOH</sub>	Señal de complejo/s
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>T4OH</sub> ]	1.2	2	No
M-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>T4OH</sub> ]	2.31	2	No

Esta prueba se repitió para todos los complejos una segunda vez y tampoco se observaron señales debidas a los complejos o ligando.

Los resultados obtenidos para los derivados de  $L_{T4ester}$  empleando EtOH y acetona como disolvente se encuentran en la tabla 3.35.

**Tabla 3.35.** Datos de estudios de lixiviación y el resultado observado.

Compuestos	mg	mL <sub>EtOH</sub>	Señal MALDI <sup>+</sup>	Compuestos	mg	mL <sub>acetona</sub>	Señal MALDI <sup>+</sup>
M-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.8	2	No	M-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.8	2	Si
M-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.7	2	No	M-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.7	2	No
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.9	2	No	M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.9	2	No
M-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	6.9	2	No	M-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	6.9	2	No
M-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.8	2	No	M-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.8	2	No
M-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.9	2	No	M-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.9	2	No
T-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	6.3	2	No	T-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	6.3	2	No
T-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	6.3	2	No	T-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	6.3	2	No
T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.8	2	No	T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.8	2	No
T-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.9	2	No	T-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.9	2	No
T-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.9	2	No	T-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	5.9	2	No
T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	6.8	2	No	T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>T4ester</sub> ]	6.8	2	No

Al no observar elución de los complejos en EtOH se decidió probar un segundo lavado con acetona, donde se observa señal, en la disolución, del complejo [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] cuando está anclado en MCM-41.

### 3.9. Preparación de geles/xerogeles dopados con complejos de lantánidos.<sup>126</sup>

La preparación de geles siempre sigue el mismo esquema. Se añade TEOS, etanol y agua en las proporciones 1:4.75:5.5 respectivamente. Se disuelve el complejo lantánido en EtOH y se añaden 9225  $\mu$ L de dicha disolución, 7485  $\mu$ L de tetraetilortosilicato (TEOS) y 3290  $\mu$ L de agua destilada gota a gota. Se deja la mezcla en reposo en un bote cerrado en una estufa a 60 °C. Una vez se ha formado el gel, se añaden 5



mL de EtOH en la superficie de este y se deja curando una semana. Transcurrido ese tiempo, se deja secar al aire, dando como resultado final un xerogel con posibles propiedades luminiscentes.

En base a la bibliografía empleada se ajusta el pH a 4.50 una vez adicionados los reactivos. Para ello se empleó una disolución de  $\text{NH}_3$  0.1 M adicionada con una bureta automática acoplada a un medidor de pH (Metrohm 702 SM Titrino potentiometric titrator). Cabe destacar que hay que tener en cuenta el volumen adicional de agua que se añade con la disolución de  $\text{NH}_3$  debido a que el volumen total debe seguir siendo 3290  $\mu\text{L}$  (tabla 3.36). Por ello se añade inicialmente un volumen de agua ligeramente menor del total necesario y una vez ajustado el pH este se completa hasta llegar a 3290  $\mu\text{L}$ .

**Tabla 3.36.** Volúmenes añadidos de agua y disolución de  $\text{NH}_3$  0.1 M en la síntesis de los geles

Compuesto	$\text{H}_2\text{O}$ ( $\mu\text{L}$ )	$\text{NH}_3$ 0.1 M ( $\mu\text{L}$ )	Volumen total ( $\mu\text{L}$ )
G-[Eu( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]	3205	85	3290
G-[Tb( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]	3227	63	3290

Sin embargo, los resultados obtenidos no fueron tan satisfactorios por lo que se optó por realizar el resto de los geles sin ajustar el pH.

Para evitar repeticiones se presentan los datos de síntesis adicionales junto con propiedades observadas en los xerogeles obtenidos en la tabla 3.37. Viene determinada la concentración de la disolución del compuesto en EtOH empleada para la síntesis, los moles correspondientes de los complejos de lantánidos empleados, el valor de pH final antes de introducir la muestra en la estufa para su gelificación, el aspecto final del xerogel obtenido y su color de emisión bajo la lámpara UV.

**Tabla 3.37.** Datos y resultados de la síntesis de los geles dopados con lantánidos.

Compuesto	**Concentración (mg/mL)	Moles de complejo lantánido empleado (mmol)	pH final	Aspecto Xerogel	Color de Emisión ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ )
G-[Eu( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]*	0.21	0.0029	4.49	Traslúcido	Azul
G-[Tb( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]*	0.28	0.0038	4.58	Traslúcido	Azul
G-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]	0.16	0.0025	4.81	Traslúcido	Azul
G-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]	0.06	0.0009	3.77	Transparente	Azulado
G-[Eu( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> ]	0.10	0.0012	3.95	Transparente	Azul
G-[Tb( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> ]	0.28	0.0035	4.46	Transparente	Verde Amarillento
G-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> ]	0.48	0.0068	3.95	Transparente	Azul
G-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> ]	0.15	0.0021	3.50	Transparente	Azul
G-[Eu( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ]	0.07	0.0009	4.70	Transparente	Azul
G-[Tb( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ]	0.07	0.0009	4.78	Casi Transparente	Verde Intenso
G-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ]	0.22	0.0031	4.61	Transparente	Amarillo Verdoso
G-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ]	0.26	0.0037	4.46	Transparente	Verde Amarillento

\*Compuestos cuyo pH ha sido ajustado con una disolución de  $\text{NH}_3$  0.1 M en el proceso sol-gel.

\*\* Concentración en EtOH del complejo lantánido empleado.



### 3. Parte Experimental / Experimental Details.

En cuanto a su caracterización se han realizado los espectros IR aunque la información que aportan son principalmente bandas debidas al gel y no las de los compuestos empleados. Por lo tanto todos los infrarrojos presentan las mismas bandas.

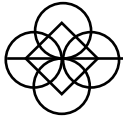
**IR:**  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1042, 958, 791, 565, 431$ .











# 4. Conclusiones.

---

Conclusions.



1.- Se han sintetizado diferentes 4'-fenilterpiridinas sustituidas en la posición 4 y 3 del fenilo, para ser empleadas como ligando antena en complejos de lantánidos. En orden de eficiencia, los ligandos que dan lugar a complejos con mejores propiedades luminiscentes son en general  $LT_{3OH}$ ,  $LT_{Br}$ ,  $LT_{3ester}$ ,  $LT_{4ester}$  y  $LT_{AMPS}$ . Se ha observado que la posición del sustituyente del fenilo modifica notoriamente propiedades tales como la solubilidad del ligando, y por ende la del complejo lantánido, además de su eficiencia como ligando antena.  $LT_{3OH}$  y  $LT_{3ester}$  presentan una solubilidad mucho mayor, en comparación con sus análogos  $LT_{4OH}$  y  $LT_{4ester}$ , así como mayor intensidad de emisión de los complejos de lantánidos obtenidos con ellos.

2.- De entre los complejos, se han sintetizado los derivados de  $LT_{AMPS}$  de numerosos iones trivalentes de lantánidos (Eu, Tb, Sm, Yb, Er, Gd, Dy y Tm), siendo el de  $Eu^{3+}$  el que presenta mejores propiedades luminiscentes a temperatura ambiente y el de  $Tb^{3+}$  lo hace especialmente a baja temperatura (77 K). Es por ello que estos han sido los iones lantánidos seleccionados para la obtención de los complejos luminiscentes con el resto de los ligandos, presentando todos el mismo comportamiento frente a la temperatura.

3.- Los complejos de gadolinio(III) con los diferentes ligandos nos han permitido obtener el nivel de energía del estado triplete excitado de los ligandos. Como resultado se ha obtenido que de los nuevos ligandos de 4'-fenilterpiridina el que presenta el valor más elevado de dicho nivel de energía es  $LT_{4ester}$  ( $20471\text{ cm}^{-1}$ ), valor ligeramente superior al nivel del primer estado excitado emisor del terbio(III) que se encuentra a  $20408\text{ cm}^{-1}$ . No obstante, se obtienen complejos de terbio con mejores propiedades luminiscentes con  $LT_{3OH}$  ( $19231\text{ cm}^{-1}$ ) y con  $LT_{3ester}$  ( $20367\text{ cm}^{-1}$ ), ambos teóricamente inferiores al nivel excitado de terbio. Todos los ligandos estudiados presentan niveles teóricos de sus estados tripletes excitados suficientemente elevados para transferir energía al primer nivel excitado emisor ( $17241\text{ cm}^{-1}$ ) del europio(III), observándose el mejor resultado con  $LT_{3OH}$ .  $LPQ$  presenta teóricamente el mayor nivel de energía del estado triplete de los ligandos estudiados, con un valor de  $24213\text{ cm}^{-1}$  y por tanto suficientemente elevado para dar lugar a la emisión del ion de terbio. No obstante, dicha emisión no se llega a observar.

4.- La mayoría de los complejos anteriores se han utilizado para dopar materiales como MCM-41 o  $TiO_2$  y estudiar su luminiscencia. Los mejores resultados se han obtenido para los materiales de MCM-41 frente a los de  $TiO_2$ . A pesar de ser dopados con pequeñas cantidades de complejo lantánido, las propiedades luminiscentes del nuevo material, por norma general, solo se ven levemente mermadas. Es decir, se obtiene un mayor volumen de material luminiscente empleando un mínimo de complejo lantánido. El análisis por TEM y STEM nos revela que la morfología de la matriz permanece invariable con una distribución homogénea de los complejos de lantánidos, especialmente para la MCM-41, incluso cuando contiene dos lantánidos diferentes.

5.- Mediante la preparación de materiales dopados con dos lantánidos distintos se ha buscado la transferencia de energía de un ion a otro. Este fenómeno se ha logrado observar en pequeña medida en el compuesto  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6LT_{AMPS}]$  50/50%. Con éste objeto se ha sintetizado el complejo  $[Eu/Tb(NO_3)_6LT_{P4OH}]$ , que aunque aparentemente no presenta transferencia de energía entre los iones lantánidos, presenta el mismo comportamiento observado frente a la temperatura que los compuestos de dos lantánidos anclados a una matriz.

6.- La luminiscencia de varios de estos materiales dopados con dos complejos de lantánidos varía con la temperatura, de modo que pueden ser utilizados y descritos como sensores de temperatura o

termómetros. Se han estudiado varios de ellos, sin embargo, en cuanto a su eficacia como termómetro, el que presenta mejores características tanto de intensidad de emisión, inversión del color observado y comportamiento lineal al representar la relación de área de la señal de terbio y la del europio respecto de la temperatura, es el compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>LTAMPS] 50/50%.

**7.-** El complejo de T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>LT<sub>4</sub>ester] al 50/50% presenta características como emisor de luz blanca debido a la transferencia de energía poco efectiva del ligando al metal. No obstante, la intensidad de emisión no es elevada por lo que en este caso es una curiosidad, aunque podría llegar a ser un nuevo enfoque de estudio para futuros trabajos. Se ha estudiado también la posibilidad de emplear estos materiales de MCM-41 y TiO<sub>2</sub> como sensores de amoníaco gas. No obstante, las limitaciones instrumentales no nos han permitido esclarecer si los cambios observados son debidos a la presencia de moléculas de amoníaco en la matriz o son cambios provocados por la metodología empleada.

**8.-** Se han sintetizado geles, derivados de TEOS, dopados con varios complejos de lantánidos obtenidos en esta memoria, logrando en su mayoría xerogeles transparentes. Al dopar los geles con pequeñas concentraciones de complejos de lantánidos se observa que, en su mayoría, merman las propiedades luminiscentes propias del gel que emite en azul. Sin embargo, aquellos que presentan una emisión distinta a la matriz, independientemente del lantánido empleado, emitirán de color verdoso. A estas bajas concentraciones, G-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LT<sub>3</sub>ester] presenta las señales más claras de terbio de todos los xerogeles obtenidos. Al emplear concentraciones mayores, se pueden obtener xerogeles con mejores propiedades luminiscentes, observando las transiciones propias del ion lantánido, pero pierden la transparencia llegando a dar xerogeles opacos.

---

**1.-** Different 4'-phenylterpyridines derivatives, substituted in position 4 and 3 of phenyl, have been synthesized to be used as an antenna ligand in lanthanide complexes. The ligand LT<sub>3</sub>OH gives in general complexes with better luminescent properties followed by LT<sub>Br</sub>, LT<sub>3</sub>ester, LT<sub>4</sub>ester, and LTAMPS derivative compounds. It has been observed that the position of the phenyl substituent notably influences properties such as the solubility of the ligand, and therefore that of the lanthanide complex, in addition to its efficiency as an antenna ligand. LT<sub>3</sub>OH and LT<sub>3</sub>ester present greater solubility than their LT<sub>4</sub>OH and LT<sub>4</sub>ester analogues, as well as higher emission intensity of the lanthanide complexes obtained with them.

**2.-** Among the synthesised complexes, LTAMPS derivatives of numerous trivalent lanthanides ions (Eu, Tb, Sm, Yb, Er, Gd, Dy and Tm) have been prepared, being Eu<sup>3+</sup> the ion with the best luminescent properties at room temperature while Tb<sup>3+</sup> does it especially at low temperature (77 K). That is why these have been the selected lanthanide ions to obtain the luminescent complexes with the rest of the ligands, all exhibiting the same behaviour towards temperature.

**3.-** Gadolinium(III) complexes prepared with the different ligands have allowed us to obtain the energy level of the triplet excited state of the ligands. As a result, LT<sub>4</sub>ester presents the highest energy value of the triplet excited state (20471 cm<sup>-1</sup>) of the new 4'-phenylterpyridine ligands, which is slightly higher than the level of the first emitting excited state of terbium(III) that is 20408 cm<sup>-1</sup>. However, terbium complexes with better luminescent properties are obtained with LT<sub>3</sub>OH (19231 cm<sup>-1</sup>) and LT<sub>3</sub>ester (20367 cm<sup>-1</sup>), both theoretically lower in energy than the excited level of terbium. All the studies ligands present

theoretical levels of their triplet excited states high enough to transfer energy to the first excited emitter level ( $17241\text{ cm}^{-1}$ ) of europium(III), being the  $\text{LT}_{3\text{OH}}$  derivative the best result observed.  $\text{LPQ}$  theoretically presents the highest energy level of the triplet excited state of the ligands studied, with a value of  $24213\text{ cm}^{-1}$  and therefore high enough to induce the emission of the terbium ion. However, terbium emission is not observed.

**4.-** Most of the above-mentioned complexes have been used to dope materials such as MCM-41 or  $\text{TiO}_2$  and study their luminescence. MCM-41 compounds show better results than those from  $\text{TiO}_2$ . Despite being doped with small amounts of lanthanide compound, the new material's luminescent properties are generally only slightly diminished compared to the used lanthanide compound. Therefore, a greater volume of luminescent material is obtained using a minimum amount of lanthanide compound. Analysis by TEM and STEM reveals that the morphology of the matrix remains invariable and shows a homogeneous distribution of lanthanide compounds, especially for MCM-41 and even when it contains two different lanthanides.

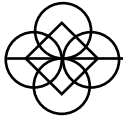
**5.-** Energy transfer processes between two different lanthanide ions has been sought by the preparation of materials doped with two different lanthanides. We have been able to observe this phenomenon to a small extent in  $\text{M}[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6\text{LTAMPs}]$  50/50%. With this in mind, the  $[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6\text{LTP4OH}]$  compound has been synthesized, although, apparently does not present energy transfer between the lanthanide ions but shows the same behaviour observed towards temperature than the compounds of two lanthanides anchored to a matrix.

**6.-** Several of these materials doped with two lanthanide complexes' luminescence varies with temperature, so they can be used and described as temperature sensors or thermometers. Several of them have been studied but the most effective thermometer is the  $\text{M}[\text{Eu/Tb}(\text{NO}_3)_6\text{LTAMPs}]$  50/50%. Due to high emission intensity, clear inversion of the observed emission colour and because it shows a linear behaviour when representing the ratio of the area of terbium signal and that of europium versus the temperature.

**7.-**  $\text{T}[\text{Eu/TbCl}_6\text{LT}_{4\text{ester}}]$  50/50% compound exhibits white light emission, due to the ineffective energy transfer from the ligand to the metal ions. However, the emission intensity is not too high, so it will be presented more as a curiosity, although it could become a new study approach for future work. The possibility of using these MCM-41 and  $\text{TiO}_2$  materials as ammonia gas sensors has also been studied. However, the instrumental limitations have not allowed us to clarify whether the changes observed are due to the presence of ammonia molecules in the matrix or are changes caused by the methodology used.

**8.-** We have synthesized TEOS derivative gels, doped with several complexes of lanthanides obtained in this thesis, achieving mostly transparent xerogels. When doping the gels with small concentrations of lanthanide complexes, it is generally observed that the luminescent properties specific of the gel, that emits blue, are reduced. However, those that present a different emission than the one of the matrix, regardless of the lanthanide used, will emit a greenish colour. At these low concentrations,  $\text{G}[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{3\text{ester}}]$  presents the clearest terbium signals of all obtained xerogels. When higher concentrations are employed, xerogels with better luminescent properties, observing the specific transitions of the lanthanide ion, can be obtained, although they lose the transparency, giving opaque xerogels.





## 5. Bibliografía.

---

Bibliography.





1. Dong, H.; Sun, L. D.; Yan, C. H., Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. *Chem Soc Rev* **2015**, *44* (6), 1608-34.
2. Feenstra, J.; Six, I. F.; Asselbergs, M. A. H.; van Leest, R. H.; de Wild, J.; Meijerink, A.; Schropp, R. E. I.; Rowan, A. E.; Schermer, J. J., Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> upconverters for InGaP solar cells under concentrated broadband illumination. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (17), 11234-11243.
3. Grzeszkiewicz, K.; Marciniak, L.; Stręk, W.; Hreniak, D., Downconversion in Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> polymorphs for its possible application as luminescent concentrators in photovoltaic solar-cells. *Journal of Luminescence* **2016**, *177*, 172-177.
4. Zhou, B.; Tao, L.; Tsang, Y. H.; Jin, W., Core-shell nanoarchitecture: a strategy to significantly enhance white-light upconversion of lanthanide-doped nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1* (28), 4313.
5. Weeks, M. E., The discovery of the elements. XVI. The rare earth elements. *Journal of Chemical Education* **1932**, *9* (10), 1751.
6. Bünzli, J.-C. G., Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (5), 2729-2755.
7. Carlos, L. D.; Ferreira, R. A.; de Zea Bermudez, V.; Julian-Lopez, B.; Escribano, P., Progress on lanthanide-based organic-inorganic hybrid phosphors. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (2), 536-49.
8. Binnemans, K., Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (9), 4283-4374.
9. Hasegawa, Y.; Nakanishi, T., Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications. *RSC Advances* **2015**, *5* (1), 338-353.
10. Reuben, J.; Elgavish, G. A., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Karl A. Gschneidner, J.; Eyring, L. R., Eds. North-Holland Physics Publishing a division of Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, The Netherlands, 1979; Vol. 4, pp 483-512.
11. Kato, K.; Yamaguchi, T., Paramagnetic NMR probes for characterization of the dynamic conformations and interactions of oligosaccharides. *Glycoconj J* **2015**, *32* (7), 505-13.
12. Ma, F. H.; Wang, X.; Chen, J. L.; Wen, X.; Sun, H.; Su, X. C., Deciphering the Multisite Interactions of a Protein and Its Ligand at Atomic Resolution by Using Sensitive Paramagnetic Effects. *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23* (4), 926-934.
13. Denis-Quanquin, S.; Riobe, F.; Delsuc, M. A.; Maury, O.; Giraud, N., Paramagnetic DOSY: An Accurate Tool for the Analysis of the Supramolecular Interactions between Lanthanide Complexes and Proteins. *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22* (50), 18123-18131.
14. Debnath, G. H.; Bhattacharya, S.; Adhikary, A.; Mukherjee, P., Host-sensitized sharp samarium emission from doped titanium dioxide nanoparticles as non-cytotoxic photostable reporters for live-cell imaging. *New Journal of Chemistry* **2018**.

15. Bui, A. T.; Beyler, M.; Grichine, A.; Duperray, A.; Mulatier, J. C.; Guyot, Y.; Andraud, C.; Tripier, R.; Brasselet, S.; Maury, O., Near infrared two photon imaging using a bright cationic Yb(III) bioprobe spontaneously internalized into live cells. *Chem Commun (Camb)* **2017**, 53 (44), 6005-6008.
16. Nonat, A.; Liu, T.; Jeannin, O.; Camerel, F.; Charbonniere, L. J., Energy Transfer in Supramolecular Heteronuclear Lanthanide Dimers and Application to Fluoride Sensing in Water. *Chemistry* **2018**, 24 (15), 3784-3792.
17. Andrews, M.; Amoroso, A. J.; Harding, L. P.; Pope, S. J., Responsive, di-metallic lanthanide complexes of a piperazine-bridged bis-macrocyclic ligand: modulation of visible luminescence and proton relaxivity. *Dalton Trans* **2010**, 39 (14), 3407-11.
18. Leonard, J. P.; Gunnlaugsson, T., Luminescent Eu(III) and Tb(III) complexes: developing lanthanide luminescent-based devices. *J Fluoresc* **2005**, 15 (4), 585-95.
19. Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G., Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, 273-274, 76-86.
20. Hou, Y. L.; Xu, H.; Cheng, R. R.; Zhao, B., Controlled lanthanide-organic framework nanospheres as reversible and sensitive luminescent sensors for practical applications. *Chem Commun (Camb)* **2015**, 51 (31), 6769-72.
21. Rao, X.; Huang, Q.; Yang, X.; Cui, Y.; Yang, Y.; Wu, C.; Chen, B.; Qian, G., Color tunable and white light emitting Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> doped lanthanide metal-organic framework materials. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (7), 3210.
22. Chen, B.; Wang, L.; Zapata, F.; Qian, G.; Lobkovsky, E. B., A Luminescent Microporous Metal-Organic Framework for the Recognition and Sensing of Anions. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (21), 6718-6719.
23. Reisfeld, R.; Jørgensen, C. K., Rare-Earth Lasers. In *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Reisfeld, R.; Jørgensen, C. K., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1977; pp 64-122.
24. Pagis, C.; Ferbinteanu, M.; Rothenberg, G.; Tanase, S., Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications. *ACS Catalysis* **2016**, 6 (9), 6063-6072.
25. Raccurt, O.; Gauthier, N.; Mazzanti-Emsley, M. Nanoparticule a Emission de Photons en Cascade Codopee en Terbium et Ytterbium, et Fonctionnalisee par un Ligand Organique. 2013.
26. Fix, T.; Nonat, A.; Imbert, D.; Di Pietro, S.; Mazzanti, M.; Slaoui, A.; Charbonnière, L. J., Enhancement of silicon solar cells by downshifting with Eu and Tb coordination complexes. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2016**, 24 (9), 1251-1260.
27. Cappelluti, F.; Kim, D.; van Eerden, M.; Cédola, A. P.; Aho, T.; Bissels, G.; Elsehrawy, F.; Wu, J.; Liu, H.; Mulder, P.; Bauhuis, G.; Schermer, J.; Niemi, T.; Guina, M., Light-trapping enhanced thin-film III-V quantum dot solar cells fabricated by epitaxial lift-off. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**.

28. Bünzli, J.-C. G., Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 2017 (44), 5058-5063.
29. Guillo, O.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K., A Long Journey in Lanthanide Chemistry: From Fundamental Crystallogeneses Studies to Commercial Anticounterfeiting Taggants. *Acc Chem Res* **2016**, 49 (5), 844-56.
30. Fernández Lozano, J. F.; Rojas Hernández, R. E.; Enríquez Pérez, E.; Rubio Marcos, F.; García Juez, V.; Antón Ibáñez, L. Nanostructured rare earth-doped alkaline earth aluminate phosphorescent pigments prepared in the presence of molten salts, and their uses for signaling, illumination, decoration or authentication. 2016.
31. Bünzli, J.-C. G.; Eliseeva, S. V., Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *Journal of Rare Earths* **2010**, 28 (6), 824-842.
32. Zhou, B.; Tao, L.; Chai, Y.; Lau, S. P.; Zhang, Q.; Tsang, Y. H., Constructing Interfacial Energy Transfer for Photon Up- and Down-Conversion from Lanthanides in a Core-Shell Nanostructure. *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, 55 (40), 12356-60.
33. Luo, L.; Lai, W. P.-W.; Wong, K.-L.; Wong, W.-T.; Li, K.-F.; Cheah, K.-W., Green upconversion fluorescence in terbium coordination complexes. *Chemical Physics Letters* **2004**, 398 (4-6), 372-376.
34. Wong, K. L.; Kwok, W. M.; Wong, W. T.; Phillips, D. L.; Cheah, K. W., Green and red three-photon upconversion from polymeric lanthanide(III) complexes. *Angew Chem Int Ed Engl* **2004**, 43 (35), 4659-62.
35. Bünzli, J.-C. G.; Chauvin, A.-S., Lanthanides in Solar Energy Conversion. **2014**, 44, 169-281.
36. van der Ende, B. M.; Aarts, L.; Meijerink, A., Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2009**, 11 (47), 11081-95.
37. Eliseeva, S. V.; Bünzli, J. C., Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem Soc Rev* **2010**, 39 (1), 189-227.
38. Baek, N. S.; Nah, M.-K.; Kim, Y. H.; Roh, S.-G.; Kim, H. K., Efficient Energy Transfer Pathways for the Sensitization of Lanthanide Ions by Luminescent Ligands in Luminescent Lanthanide Complexes. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2004**, 25 (4), 443-444.
39. Roh, S.-G.; Baek, N. S.; Kim, Y. H.; Kim, H. K., Energy Transfer Pathway in Luminescent Lanthanide Complexes Based on Dansyl-N-methylaminobenzoic Acid through Intramolecular Charge Transfer State for Near Infrared Emission. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2007**, 28 (8), 1249-1255.
40. Andres, J.; Chauvin, A. S., Energy transfer in coumarin-sensitised lanthanide luminescence: investigation of the nature of the sensitiser and its distance to the lanthanide ion. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, 15 (38), 15981-94.
41. Bünzli, J.-C. G., On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 293-294, 19-47.

42. Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J., Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence* **1997**, 75 (2), 149-169.
43. Moore, E. G.; Samuel, A. P. S.; Raymond, K. N., From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42 (4), 542-552.
44. Carnall, W. T., Chapter 24 The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier: 1979; Vol. 3, pp 171-208.
45. Aebischer, A.; Gurny, F.; Bunzli, J. C., Intrinsic quantum yields and radiative lifetimes of lanthanide tris(dipicolinates). *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2009**, 11 (9), 1346-53.
46. Shavaleev, N. M.; Scopelliti, R.; Gurny, F.; Bunzli, J. C., Surprisingly bright near-infrared luminescence and short radiative lifetimes of ytterbium in hetero-binuclear Yb-Na chelates. *Inorganic chemistry* **2009**, 48 (16), 7937-46.
47. Parker, D.; Dickins, R. S.; Puschmann, H.; Crossland, C.; Howard, J. A. K., Being Excited by Lanthanide Coordination Complexes: Aqua Species, Chirality, Excited-State Chemistry, and Exchange Dynamics. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1977-2010.
48. Cross, J. P.; Lauz, M.; Badger, P. D.; Petoud, S., Polymetallic Lanthanide Complexes with PAMAM-Naphthalimide Dendritic Ligands: Luminescent Lanthanide Complexes Formed in Solution. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (50), 16278-16279.
49. Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelli, F.; De Cola, L.; Flamigni, L., Ruthenium(II) and Osmium(II) Bis(terpyridine) Complexes in Covalently-Linked Multicomponent Systems: Synthesis, Electrochemical Behavior, Absorption Spectra, and Photochemical and Photophysical Properties. *Chemical Reviews* **1994**, 94 (4), 993-1019.
50. Wright, P. J.; Kolanowski, J. L.; Filipek, W. K.; Lim, Z.; Moore, E. G.; Stagni, S.; New, E. J.; Massi, M., Versatility of Terpyridine-Functionalised Aryl Tetrazoles: Photophysical Properties, Ratiometric Sensing of Zinc Cations and Sensitisation of Lanthanide Luminescence. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 2017 (44), 5260-5270.
51. Moore, E. G.; Benaglia, M.; Bergamini, G.; Ceroni, P., Synthesis, Stability and Sensitised Lanthanide Luminescence of Heterobimetallic d/f Terpyridine Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 2015 (3), 414-420.
52. Chen, Y.; Guo, W.; Ye, Z.; Wang, G.; Yuan, J., A europium(III) chelate as an efficient time-gated luminescent probe for nitric oxide. *Chem Commun (Camb)* **2011**, 47 (22), 6266-8.
53. Gallardo, P. Lantánidos. Tierras raras por explorar. Síntesis y Aplicaciones. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2013.
54. Luis, E. T.; Iranmanesh, H.; Arachchige, K. S. A.; Donald, W. A.; Quach, G.; Moore, E. G.; Beves, J. E., Luminescent Tetrahedral Molecular Cages Containing Ruthenium(II) Chromophores. *Inorganic chemistry* **2018**, 57 (14), 8476-8486.

55. Puntus, L. N.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y.; Bünzli, J.-C. G., Role of Inner- and Outer-Sphere Bonding in the Sensitization of Eu<sup>III</sup>-Luminescence Deciphered by Combined Analysis of Experimental Electron Density Distribution Function and Photophysical Data. *Inorganic chemistry* **2008**, *47* (23), 11095-11107.
56. Kang, J.-G.; Kim, T.-J.; Kang, H.-J.; Park, Y.; Nah, M.-K., Structural and luminescence properties of [Ln(ODA)(phen)·4H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> complexes (Ln=Sm and Dy, ODA=oxydiacetate, phen=1,10-phenanthroline). *Journal of Luminescence* **2008**, *128* (12), 1867-1872.
57. Liu, D.; Yu, H.; Wang, Z.; Nie, Q., Synthesis and fluorescence properties of novel 1,10-phenanthroline-functionalized polyaryletherketone and its rare earth complexes. *Polymer International* **2010**, *59* (7), 937-944.
58. Pan, Y.; Zhang, H.; Qin, Y.; Ge, Y.; Cui, Y.; Li, Y.; Liu, W.; Dong, Y., Eight homodinuclear lanthanide complexes prepared from a quinoline based ligand: structural diversity and single-molecule magnetism behaviour. *New Journal of Chemistry* **2018**, *42* (7), 5153-5161.
59. Ravikumar, I.; Ghosh, P., Zinc(II) and PPI selective fluorescence OFF-ON-OFF functionality of a chemosensor in physiological conditions. *Inorganic chemistry* **2011**, *50* (10), 4229-31.
60. Mihorianu, M.; Leonzio, M.; Monari, M.; Ravotto, L.; Ceroni, P.; Bettinelli, M.; Piccinelli, F., Structural and Spectroscopic Properties of New Chiral Quinoline-based Ln(III) Complexes. *ChemistrySelect* **2016**, *1* (9), 1996-2003.
61. Xu, L.; He, M. L.; Yang, H. B.; Qian, X., A simple fluorescent probe for Cd<sup>2+</sup> in aqueous solution with high selectivity and sensitivity. *Dalton Trans* **2013**, *42* (23), 8218-22.
62. Garcia-Torres, J.; Bosch-Jimenez, P.; Torralba-Calleja, E.; Kennedy, M.; Ahmed, H.; Doran, J.; Gutierrez-Tauste, D.; Bautista, L.; Della Pirriera, M., Highly efficient luminescent materials: Influence of the matrix on the photophysical properties of Eu(III) complex/polymer hybrids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2014**, *283*, 8-16.
63. Zhang, J.; Chen, B.; Luo, X.; Dua, K., Eu(III) complex-doped PMMA having fast radiation rate and high emission quantum efficiency. *Polymer Science Series B* **2013**, *55* (3-4), 158-163.
64. Xin, X.; Pietraszkiewicz, M.; Pietraszkiewicz, O.; Chernyayeva, O.; Kalwarczyk, T.; Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Li, H.; Hołyst, R., Eu(III)-coupled luminescent multi-walled carbon nanotubes in surfactant solutions. *Carbon* **2012**, *50* (2), 436-443.
65. van Hest, J. J.; Blab, G. A.; Gerritsen, H. C.; Donega Cde, M.; Meijerink, A., Incorporation of Ln-Doped LaPO<sub>4</sub> Nanocrystals as Luminescent Markers in Silica Nanoparticles. *Nanoscale research letters* **2016**, *11* (1), 261.
66. Bettinelli, M.; Carlos, L.; Liu, X., Lanthanide-doped upconversion nanoparticles. *Physics Today* **2015**, *68* (9), 38-44.
67. Lee, J.; Gordon, A. C.; Kim, H.; Park, W.; Cho, S.; Lee, B.; Larson, A. C.; Rozhkova, E. A.; Kim, D.-H., Targeted multimodal nano-reporters for pre-procedural MRI and intra-operative image-guidance. *Biomaterials* **2016**, *109*, 69-77.

68. Goryacheva, O. A.; Beloglazova, N. V.; Vostrikova, A. M.; Pozharov, M. V.; Sobolev, A. M.; Goryacheva, I. Y., Lanthanide-to-quantum dot Forster resonance energy transfer (FRET): Application for immunoassay. *Talanta* **2017**, *164*, 377-385.
69. Martin-Rodriguez, R.; Geitenbeek, R.; Meijerink, A., Incorporation and luminescence of Yb<sup>3+</sup> in CdSe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (37), 13668-71.
70. Trivedi, E. R.; Eliseeva, S. V.; Jankolovits, J.; Olmstead, M. M.; Petoud, S.; Pecoraro, V. L., Highly emitting near-infrared lanthanide "encapsulated sandwich" metallacrown complexes with excitation shifted toward lower energy. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (4), 1526-34.
71. Yan, L. L.; Tan, C. H.; Zhang, G. L.; Zhou, L. P.; Bunzli, J. C.; Sun, Q. F., Stereocontrolled Self-Assembly and Self-Sorting of Luminescent Europium Tetrahedral Cages. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (26), 8550-5.
72. de Jesus, R. A.; da Luz, L. L.; Santos, D. O.; Costa, J. A.; Navickiene, S.; Gatto, C. C.; Junior, S. A.; de Mesquita, M. E., Dual emission tunable in the near-infrared (NIR) and visible (VIS) spectral range by mix-LnMOF. *Dalton Trans* **2015**, *44* (39), 17318-25.
73. Ananias, D.; Paz, F. A.; Yufit, D. S.; Carlos, L. D.; Rocha, J., Photoluminescent thermometer based on a phase-transition lanthanide silicate with unusual structural disorder. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (8), 3051-8.
74. Liu, X.; Akerboom, S.; de Jong, M.; Mutikainen, I.; Tanase, S.; Meijerink, A.; Bouwman, E., Mixed-Lanthanoid Metal-Organic Framework for Ratiometric Cryogenic Temperature Sensing. *Inorganic chemistry* **2015**, *54* (23), 11323-9.
75. Miyata, K.; Konno, Y.; Nakanishi, T.; Kobayashi, A.; Kato, M.; Fushimi, K.; Hasegawa, Y., Chameleon luminophore for sensing temperatures: control of metal-to-metal and energy back transfer in lanthanide coordination polymers. *Angew Chem Int Ed Engl* **2013**, *52* (25), 6413-6.
76. Zhang, W. W.; Wang, Y. L.; Liu, Q.; Liu, Q. Y., Lanthanide-benzophenone-3,3'-disulfonyl-4,4'-dicarboxylate Frameworks: Temperature and 1-Hydroxypyren Luminescence Sensing and Proton Conduction. *Inorganic chemistry* **2018**, *57* (13), 7805-7814.
77. Zanoni, K. P. S.; Ravaro, L. P.; de Camargo, A. S. S., Host-guest luminescent materials based on highly emissive species loaded into versatile sol-gel hosts. *Dalton Trans* **2018**.
78. Shi, L.; Kai, W.; Yang, C.-f.; Qian, H.; Liu, D.-b.; Pan, R.-m., Synthesis, characterization of Nafion-functionalized MCM-41 and its catalytic application in preparation of CL-20 via HNO<sub>3</sub> electrolyte involved nitration of TAIW. *Journal of Saudi Chemical Society* **2018**, *22* (5), 588-593.
79. Jia, M.; Seifert, A.; Thiel, W. R., Mesoporous MCM-41 Materials Modified with Oxodiperoxo Molybdenum Complexes: Efficient Catalysts for the Epoxidation of Cyclooctene. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (11), 2174-2180.
80. Boccardi, E.; Liverani, L.; Beltrán, A. M.; Günther, R.; Schmidt, J.; Peukert, W.; Boccaccini, A. R., Mesoporous silica submicron particles (MCM-41) incorporating nanoscale Ag: synthesis, characterization and application as drug delivery coatings. *Journal of Porous Materials* **2018**.

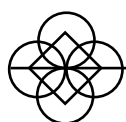
81. Hu, X.; Zhang, L.; Jia, P. Preparation method of selective solid phase extractant and application thereof in enrichment pretreatment of trace mercury ions in environmental water samples. CN 108355614, 2018.
82. Lee, C.-K.; Liu, S.-S.; Juang, L.-C.; Wang, C.-C.; Lin, K.-S.; Lyu, M.-D., Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *147* (3), 997-1005.
83. Jamali, M. R.; Assadi, Y.; Shemirani, F.; Hosseini, M. R. M.; Kozani, R. R.; Masteri-Farahani, M.; Salavati-Niasari, M., Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for separation, preconcentration and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *579* (1), 68-73.
84. Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R.; Sayari, A., Adsorption of CO<sub>2</sub>-Containing Gas Mixtures over Amine-Bearing Pore-Expanded MCM-41 Silica: Application for Gas Purification. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49* (1), 359-365.
85. Ma, X.; Wang, X.; Song, C., "Molecular Basket" Sorbents for Separation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from Various Gas Streams. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (16), 5777-5783.
86. Martinez Perez-Cejuela, H.; Ten-Domenech, I.; El Haskouri, J.; Amoros, P.; Simo-Alfonso, E. F.; Herrero-Martinez, J. M., Solid-phase extraction of phospholipids using mesoporous silica nanoparticles: application to human milk samples. *Anal Bioanal Chem* **2018**, *410* (20), 4847-4854.
87. Felício, M. R.; Nunes, T. G.; Vaz, P. c. M.; Botas, A. M. P.; Ribeiro-Claro, P.; Ferreira, R. A. S.; Freire, R. O.; Vaz, P. D.; Carlos, L. s. D.; Nunes, C. D.; Nolasco, M. M., Modelling the luminescence of extended solids: an example of a highly luminescent MCM-41 impregnated with a Eu<sup>3+</sup> β-diketonate complex. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (45), 9701-9711.
88. Wang, T.; Hu, B.; Huang, J.; Li, Q.-F.; Wang, Z., Luminescent mesoporous hybrid materials grafted with lanthanide complexes synthesized by Michael-like addition reaction. *Journal of Porous Materials* **2018**.
89. Costa, J. A. S.; de Jesus, R. A.; Dorst, D. D.; Pinatti, I. M.; Oliveira, L. M. d. R.; de Mesquita, M. E.; Paranhos, C. M., Photoluminescent properties of the europium and terbium complexes covalently bonded to functionalized mesoporous material PABA-MCM-41. *Journal of Luminescence* **2017**, *192*, 1149-1156.
90. Gu, Y.-J.; Yan, B., Europium(III) complex functionalized Si-MCM-41 hybrid materials with visible-light-excited luminescence. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, *408*, 96-102.
91. Li, Y.-J.; Yan, B.; Wang, L., Rare earth (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) mesoporous hybrids with calix[4]arene derivative covalently linking MCM-41: Physical characterization and photoluminescence property. *Journal of Solid State Chemistry* **2011**, *184* (9), 2571-2579.
92. Bo, S.; Liu, X.; Zhen, Z., Preparation and luminescence properties of hybrid materials containing lanthanide complexes covalently bonded to a terpyridine-functionalized silica matrix. *Journal of Luminescence* **2008**, *128* (10), 1725-1730.
93. Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11* (3), 401-425.

94. Magzoub, R. A. M.; Yassin, A. A. A.; Abdel-Rahim, A. M.; Gubartallah, E. A.; Miskam, M.; Saad, B.; Sabar, S., Photocatalytic detoxification of aflatoxins in Sudanese peanut oil using immobilized titanium dioxide. *Food Control* **2019**, *95*, 206-214.
95. Zhu, C.; Chen, X.; Ma, J.; Gu, C.; Xian, Q.; Gong, T.; Sun, C., Carbon Nitride Modified Defective TiO<sub>2</sub>-x@Carbon Spheres for Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution and Pollutants Removal: Synergistic Effect and Mechanism Insight. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**.
96. O'Regan, B.; Grätzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* **1991**, *353*, 737.
97. Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I., Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano letters* **2013**, *13* (4), 1764-1769.
98. Jiang, S.; Yang, X.; Zhang, J.; Li, X., Solution-processed stacked TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric layers for high mobility thin film transistor. *AIP Advances* **2018**, *8* (8), 085109.
99. Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, *32* (1), 33-177.
100. Bon, C. Y.; Mohammed, L.; Kim, S.; Manasi, M.; Isheunesu, P.; Lee, K. S.; Ko, J. M., Flexible poly(vinyl alcohol)-ceramic composite separators for supercapacitor applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**.
101. Fan, Y.-J.; Pham, M. T.; Huang, C.-J., Development of Antimicrobial and Antifouling Universal Coating via Rapid Deposition of Polydopamine and Zwitterionization. *Langmuir* **2018**.
102. Behera, R. R.; Hasan, A.; Sankar, M. R.; Pandey, L. M., Laser cladding with HA and functionally graded TiO<sub>2</sub>-HA precursors on Ti–6Al–4V alloy for enhancing bioactivity and cyto-compatibility. *Surface and Coatings Technology* **2018**, *352*, 420-436.
103. Cui, L.; Chang, M.; Chen, J.; Shi, Z.; Song, Y.; Sheng, Y.; Zou, H., Judd–Ofelt analysis, photoluminescence and photocatalytic properties of core-shell SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanospheres with different diameters. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2018**, *123*, 162-171.
104. Vera Estrada, I. L.; Narro-García, R.; López-luke, T.; Romero, V. H.; Christen, J. A.; De La Rosa, E., Synthesis and luminescence properties of TiO<sub>2</sub>:Yb–Er mesoporous nanoparticles. *Bulletin of Materials Science* **2018**, *41* (4), 110.
105. Mun, J. Y.; Raju, G. S. R.; Park, J. Y.; Yang, H. K., Light-extraction enhancement of white LEDs with different phases of TiO<sub>2</sub>:0.01Eu<sup>3+</sup> spheres. *Current Applied Physics* **2017**, *17* (4), 527-532.
106. Macwan, D. P.; Dave, P. N.; Chaturvedi, S., A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol–gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science* **2011**, *46* (11), 3669-3686.
107. Binnemans, K.; Lenaerts, P.; Driesen, K.; Görrler-Walrand, C., A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato)europium(iii) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol–gel glass. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14* (2), 191-195.



108. Artizzu, F.; Loche, D.; Mara, D.; Malfatti, L.; Serpe, A.; Van Deun, R.; Casula, M. F., Lighting up Eu<sup>3+</sup> luminescence through remote sensitization in silica nanoarchitectures. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, 6 (28), 7479-7486.
109. Heller, M.; Schubert, U. S., Syntheses of Functionalized 2,2':6',2''-Terpyridines. *European Journal of Organic Chemistry* **2003**, 2003 (6), 947-961.
110. Eryazici, I.; Moorefield, C. N.; Durmus, S.; Newkome, G. R., Synthesis and Single-Crystal X-ray Characterization of 4,4' '-Functionalized 4'-(4-Bromophenyl)-2,2':6',2' '-terpyridines. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, 71 (3), 1009-1014.
111. Kröhnke, F., The Specific Synthesis of Pyridines and Oligopyridines. *Synthesis* **1976**, 1976 (01), 1-24.
112. Smith, C. B.; Raston, C. L.; Sobolev, A. N., Poly(ethyleneglycol)(PEG): a versatile reaction medium in gaining access to 4'-(pyridyl)-terpyridines. *Green Chemistry* **2005**, 7 (9), 650.
113. Anthonysamy, A.; Balasubramanian, S.; Shanmugaiah, V.; Mathivanan, N., Synthesis, characterization and electrochemistry of 4'-functionalized 2,2':6',2''-terpyridine ruthenium(II) complexes and their biological activity. *Dalton Trans* **2008**, (16), 2136-43.
114. Cave, G. W. V.; Raston, C. L., Toward benign syntheses of pyridines involving sequential solvent free aldol and Michael addition reactions. *Chemical Communications* **2000**, (22), 2199-2200.
115. Pabst, G. R.; Pfüller, O. C.; Sauer, J., The new and simple 'LEGO' system: Synthesis and reactions of thienyl-substituted 4-tributylstannyl-2,6-oligopyridines. *Tetrahedron* **1999**, 55 (16), 5047-5066.
116. Potts, K. T.; Cipullo, M. J.; Ralli, P.; Theodoridis, G., Synthesis of 2,6-disubstituted pyridines, polypyridinyls, and annulated pyridines. *The Journal of Organic Chemistry* **1982**, 47 (16), 3027-3038.
117. Heller, M.; Schubert, U. S., Functionalized 2,2'-Bipyridines and 2,2':6',2' '-Terpyridines via Stille-Type Cross-Coupling Procedures. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, 67 (23), 8269-8272.
118. Cuperly, D.; Gros, P.; Fort, Y., First Direct C-2-Lithiation of 4-DMAP. Convenient Access to Reactive Functional Derivatives and Ligands. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, 67 (1), 238-241.
119. Nakamoto, k., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. 6th ed.; 2009.
120. Ward, M. D., Mechanisms of sensitization of lanthanide(III)-based luminescence in transition metal/lanthanide and anthracene/lanthanide dyads. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254 (21-22), 2634-2642.
121. Zurcher, D. M.; Adhia, Y. J.; Romero, J. D.; McNeil, A. J., Modifying a known gelator scaffold for nitrite detection. *Chemical Communications* **2014**, 50 (58), 7813-7816.
122. Howell Bob, A.; Dumitrascu, A., Chelating Ligands Tethered to Carbon Nanotubes. *Macromolecular Symposia* **2010**, 297 (1), 43-53.

123. Fischbach, A.; Klimpel, M. G.; Widenmeyer, M.; Herdtweck, E.; Scherer, W.; Anwander, R., Stereospecific polymerization of isoprene with molecular and MCM-48-grafted lanthanide(III) tetraalkylaluminates. *Angew Chem Int Ed Engl* **2004**, *43* (17), 2234-9.
124. Anwander, R., SOMC@PMS. Surface Organometallic Chemistry at Periodic Mesoporous Silica. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (12), 4419-4438.
125. Ryczkowski, J.; Goworek, J.; Gac, W.; Pasieczna, S.; Borowiecki, T., Temperature removal of templating agent from MCM-41 silica materials. *Thermochimica Acta* **2005**, *434* (1-2), 2-8.
126. Rios, X. Síntesis y Caracterización de Xerogeles Silíceos Híbridos (RTEOS/TEOS; R= Me, Et). Preparación de Elementos Sensores de Fibra Óptica. Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 2013.
127. Andres, J.; Borbas, K. E., Expanding the Versatility of Dipicolinate-Based Luminescent Lanthanide Complexes: A Fast Method for Antenna Testing. *Inorganic chemistry* **2015**, *54* (17), 8174-6.
128. Kang, J.-G.; Kim, T.-J.; Kang, H.-J.; Kang, S. K., Crystal structures and luminescence properties of [Eu(ODA)·(phen)·4H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, [Tb(ODA)·(phen)·4H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> and [Tb(ODA)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> (ODA: oxydiacetate, phen: 1,10-phenanthroline). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, *174* (1), 28-37.
129. Romanova, K. A.; Freidzon, A. Y.; Bagaturyants, A. A.; Galyametdinov, Y. G., Ab initio study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of europium(III) and terbium(III) ions. *J Phys Chem A* **2014**, *118* (47), 11244-52.
130. Liu, Y.-F.; Rong, D.-F.; Xia, H.-T.; Wang, D.-Q.; Chen, L., Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of [TbGd(NAA)<sub>6</sub>(phen)<sub>2</sub>] and [Tb<sub>2</sub>(NNA)<sub>6</sub>(phen)<sub>2</sub>] · 2C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO. *Journal of Coordination Chemistry* **2010**, *62* (11), 1835-1845.
131. Cui, Y.; Xu, H.; Yue, Y.; Guo, Z.; Yu, J.; Chen, Z.; Gao, J.; Yang, Y.; Qian, G.; Chen, B., A luminescent mixed-lanthanide metal-organic framework thermometer. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (9), 3979-82.
132. Rodrigues, M. O.; Dutra, J. D. L.; Nunes, L. A. O.; de Sá, G. F.; de Azevedo, W. M.; Silva, P.; Paz, F. A. A.; Freire, R. O.; A. Júnior, S., Tb<sup>3+</sup>→Eu<sup>3+</sup> Energy Transfer in Mixed-Lanthanide-Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (37), 19951-19957.



# Anexos.

---

Supplementary Information.



## Índice Anexos

<b>Anexos.....</b>	<b>9</b>
<b>Ligandos orgánicos.....</b>	<b>9</b>
<b>Derivados de 4'-fenilterpiridina. ....</b>	<b>9</b>
4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina (L <sub>T4OH</sub> ). ....	9
4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina (L <sub>T3OH</sub> ). ....	12
Metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato (L <sub>T4ester</sub> ). ....	16
Metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato (L <sub>T3ester</sub> ). ....	21
(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida (L <sub>TAMPS</sub> ). ....	25
4'-(4-bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina (L <sub>TBr</sub> ). ....	26
<b>Ligandos con puente de piridina. ....</b>	<b>28</b>
2,6-bis[quinolein-O-metil]piridina (L <sub>PQ</sub> ). ....	28
2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina (L <sub>PT4OH</sub> ). ....	32
<b>Derivados de 1,10-fenantrolina.....</b>	<b>36</b>
5-nitro-1,10-fenantrolina (L <sub>FNO2</sub> ). ....	36
5-amino-1,10-fenantrolina (L <sub>FNH2</sub> ). ....	40
<b>Complejos metálicos.....</b>	<b>44</b>
[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4OH</sub> ]). ....	44
[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4OH</sub> ]). ....	46
[Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4OH</sub> ]). ....	47
[EuCl <sub>3</sub> (4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([EuCl <sub>3</sub> L <sub>T4OH</sub> ]). ....	49
[TbCl <sub>3</sub> (4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([TbCl <sub>3</sub> L <sub>T4OH</sub> ]). ....	50
<b>Derivados de L<sub>T3OH</sub>. ....</b>	<b>51</b>
[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]). ....	51
[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]). ....	53
[Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]). ....	55
[EuCl <sub>3</sub> (4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([EuCl <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]). ....	57
[TbCl <sub>3</sub> (4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([TbCl <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ]). ....	59
<b>Derivados de L<sub>T4ester</sub>. ....</b>	<b>61</b>
[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato)] ([Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]). ....	61
[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato)] ([Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]). ....	64
[Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato)] ([Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]). ....	65
[EuCl <sub>3</sub> (metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato)] ([EuCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]). ....	67
[TbCl <sub>3</sub> (metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato)] ([TbCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ]). ....	69
<b>Derivados de L<sub>T3ester</sub>. ....</b>	<b>70</b>

[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato] ([Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> )]	70
[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato] ([Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> )]	74
[Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato] ([Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> )]	76
[EuCl <sub>3</sub> (metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato] ([EuCl <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> )]	78
[TbCl <sub>3</sub> (metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato] ([TbCl <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> )]	79
<b>Derivados de L<sub>TAMPS</sub></b>	80
[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> )]	80
[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> )]	82
[Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> )]	84
[Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> )]	85
[Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> )]	85
[Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> )]	86
[Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> )]	88
[Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> )]	88
[EuCl <sub>3</sub> (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([EuCl <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> )]	89
[TbCl <sub>3</sub> (3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([TbCl <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> )]	90
<b>Derivados de L<sub>TBr</sub></b>	91
[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4'-(4-bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> )]	91
[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4'-(4-bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> )]	92
[EuCl <sub>3</sub> (4'-(4-bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([EuCl <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> )]	94
[TbCl <sub>3</sub> (4'-(4-bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([TbCl <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> )]	95
<b>Derivados de L<sub>PQ</sub></b>	97
[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2,6-bis(quinolein-O-metil)piridina)] ([Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>PQ</sub> )]	97
[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2,6-bis(quinolein-O-metil)piridina)] ([Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>PQ</sub> )]	98
[Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2,6-bis(quinolein-O-metil)piridina)] ([Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>PQ</sub> )]	99
<b>Derivados de L<sub>PT4OH</sub></b>	101
[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)] ([Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>PT4OH</sub> )]	101
[Eu <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)] ([Eu <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>PT4OH</sub> )]	103
[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)] ([Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>PT4OH</sub> )]	104
[Tb <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)] ([Tb <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>PT4OH</sub> )]	105
[Gd <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)] ([Gd <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>PT4OH</sub> )]	107
[EuTb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)] ([EuTb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>PT4OH</sub> )]	109
<b>Derivados de L<sub>FNO2</sub></b>	110
[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (5-nitro-1,10-fenantrolina)] ([Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>FNO2</sub> )]	110

<b>Derivados de <math>L_{FNH_2}</math>.</b>	112
$[Eu(NO_3)_3(5\text{-amino-1,10-fenantrolina})] ([Eu(NO_3)_3L_{FNH_2}])$ .	112
<b>Complejos metálicos anclados a una matriz.</b>	114
<b>MCM-41.</b>	114
<b><math>TiO_2</math>.</b>	114
<b>Derivados de <math>L_{T_4OH}</math> anclados a una matriz.</b>	115
M- $L_{T_4OH}$ .	115
M- $[Eu(NO_3)_3L_{T_4OH}]$ .	116
M- $[Tb(NO_3)_3L_{T_4OH}]$ .	117
M- $[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T_4OH}]$ , 33/67, 33 % de $[Eu(NO_3)_3L_{T_4OH}]$ y 67 % de $[Tb(NO_3)_3L_{T_4OH}]$ .	118
M- $[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T_4OH}]$ , 50/50, 50 % de $[Eu(NO_3)_3L_{T_4OH}]$ y 50 % de $[Tb(NO_3)_3L_{T_4OH}]$ .	119
M- $[Eu/TbCl_6L_{T_4OH}]$ , 33/67, 33 % de $[EuCl_3L_{T_4OH}]$ y 67 % de $[TbCl_3L_{T_4OH}]$ .	120
M- $[Eu/TbCl_6L_{T_4OH}]$ , 50/50, 50 % de $[EuCl_3L_{T_4OH}]$ y 50 % de $[TbCl_3L_{T_4OH}]$ .	121
M- $[Eu/TbCl_6L_{T_4OH}]$ , 67/33, 67 % de $[EuCl_3L_{T_4OH}]$ y 33 % de $[TbCl_3L_{T_4OH}]$ .	122
T- $[Eu(NO_3)_3L_{T_4OH}]$ .	123
<b>Derivados de <math>L_{T_3OH}</math> anclados a una matriz.</b>	124
M- $[Eu(NO_3)_3L_{T_3OH}]$ .	124
M- $[Tb(NO_3)_3L_{T_3OH}]$ .	125
M- $[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T_3OH}]$ al 50/50%.	128
M- $[EuCl_3L_{T_3OH}]$ .	130
M- $[TbCl_3L_{T_3OH}]$ .	131
M- $[Eu/TbCl_6L_{T_3OH}]$ al 50/50%.	133
T- $[Eu(NO_3)_3L_{T_3OH}]$ .	135
T- $[Tb(NO_3)_3L_{T_3OH}]$ .	136
T- $[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T_3OH}]$ al 50/50%.	138
T- $[EuCl_3L_{T_3OH}]$ .	140
T- $[TbCl_3L_{T_3OH}]$ .	141
T- $[Eu/TbCl_6L_{T_3OH}]$ al 50/50%.	142
<b>Derivados de <math>L_{T_4ester}</math> anclados a una matriz.</b>	144
M- $[Eu(NO_3)_3L_{T_4ester}]$ .	144
M- $[Tb(NO_3)_3L_{T_4ester}]$ .	146
M- $[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T_4ester}]$ al 50/50%.	148
M- $[EuCl_3L_{T_4ester}]$ .	150
M- $[TbCl_3L_{T_4ester}]$ .	151
M- $[Eu/TbCl_6L_{T_4ester}]$ al 50/50%.	153
T- $[Eu(NO_3)_3L_{T_4ester}]$ .	155

T-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ].	156
T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>T4ester</sub> ] al 50/50%.	157
T-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ].	158
T-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T4ester</sub> ].	159
T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>T4ester</sub> ] al 50/50%.	160
<b>Derivados de L<sub>TAMPS</sub> anclados a una matriz.</b>	161
M-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ].	161
M-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ].	162
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 5/95%.	164
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 33/67%.	164
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 50/50%.	165
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	168
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 95/5%.	169
M-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ].	169
M-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ].	170
M-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 33/67%.	171
M-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 50/50%.	172
M-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	173
T-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ].	174
T-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ].	175
T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 33/67%.	177
T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 50/50%.	178
T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	179
T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 33/67%.	180
T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 50/50%.	181
T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	182
M-[Yb/Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 95/5%.	183
M-[Yb/Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 5/95%.	184
M-[Yb/Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 33/67%.	185
M-[Yb/Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 50/50%.	185
M-[Yb/Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	186
M-[Yb/Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 95/5%.	187
T-[Yb/Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	188
M-[Yb/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 5/95%.	188
M-[Yb/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 33/67%.	189
M-[Yb/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 50/50%.	189



M-[Yb/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	190
M-[Yb/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 95/5%.	190
T-[Yb/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	191
M-[Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TAMPS</sub> ].	191
M-[Sm/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 5/95%.	193
M-[Sm/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	193
M-[Sm/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 95/5%.	194
T-[Sm/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	194
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 5/95%.	195
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 50/50%.	195
T-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 33/67%.	196
T-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 50/50%.	197
T-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	198
M-[Eu/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 5/95%.	199
M-[Eu/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 33/67%.	201
M-[Eu/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	202
T-[Eu/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 67/33%.	203
M-[Eu/Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 50/50%.	203
M-[Eu/Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] al 50/50%.	204
<b>Preparación de geles dopados con complejos lantánidos.</b>	204
<i>Procesos de formación de Gel a pH ácido.</i>	204
<i>Procesos de formación de Gel a pH básico.</i>	205
<i>Blanco del Gel de TEOS (SiO<sub>2</sub>).</i>	205
<i>Geles dopados con complejos de lantánidos.</i>	207
G-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ].	207
G-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ].	207
G-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ].	208
G-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>T3OH</sub> ].	208
G-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> ].	209
G-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>T3ester</sub> ].	210
G-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ].	210
G-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ].	211
G-[EuCl <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ].	212
G-[TbCl <sub>3</sub> L <sub>TBr</sub> ].	213
<i>Tiempos de Vida.</i>	215
<i>Niveles de Energía de Ln(III).</i>	217



## **Anexos.**

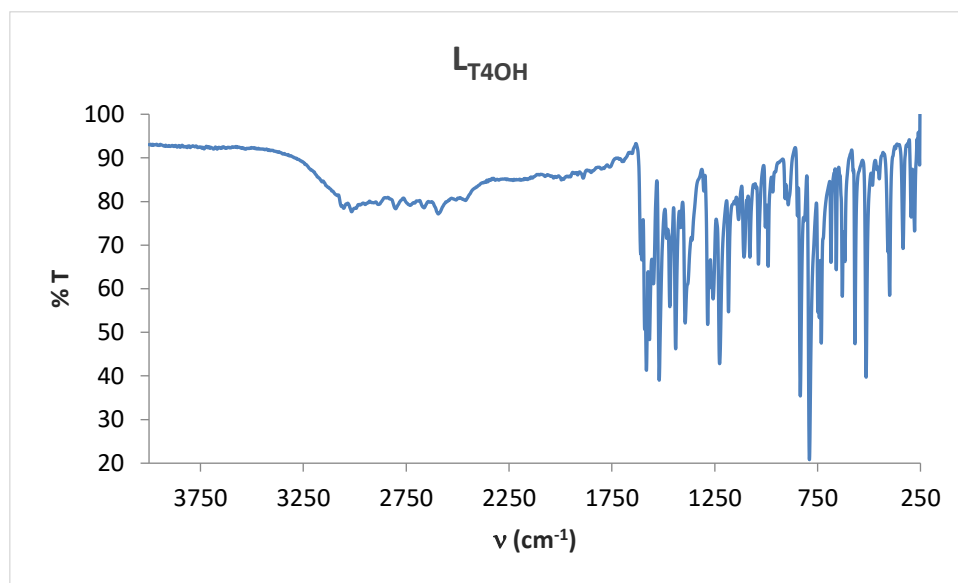
En este apartado se describen tanto las técnicas empleadas para la caracterización y estudio de propiedades químicas y físicas como la síntesis detallada de los ligandos y compuestos preparados.

### **Ligandos orgánicos.**

#### ***Derivados de 4'-fenilterpiridina.***

##### **4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina (L<sub>T4OH</sub>).**

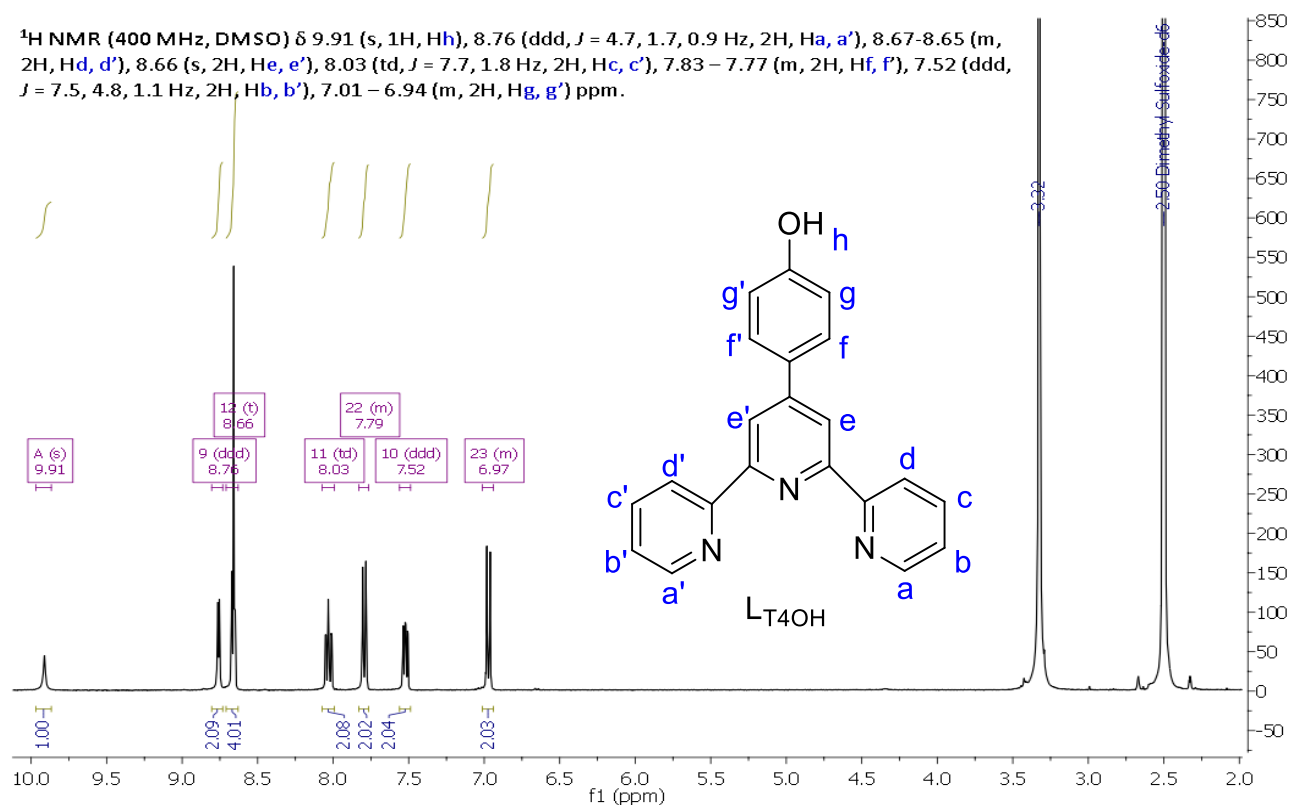
- ***Espectro IR.***



**Figura A.1.** Espectro IR del ligando L<sub>T4OH</sub>.

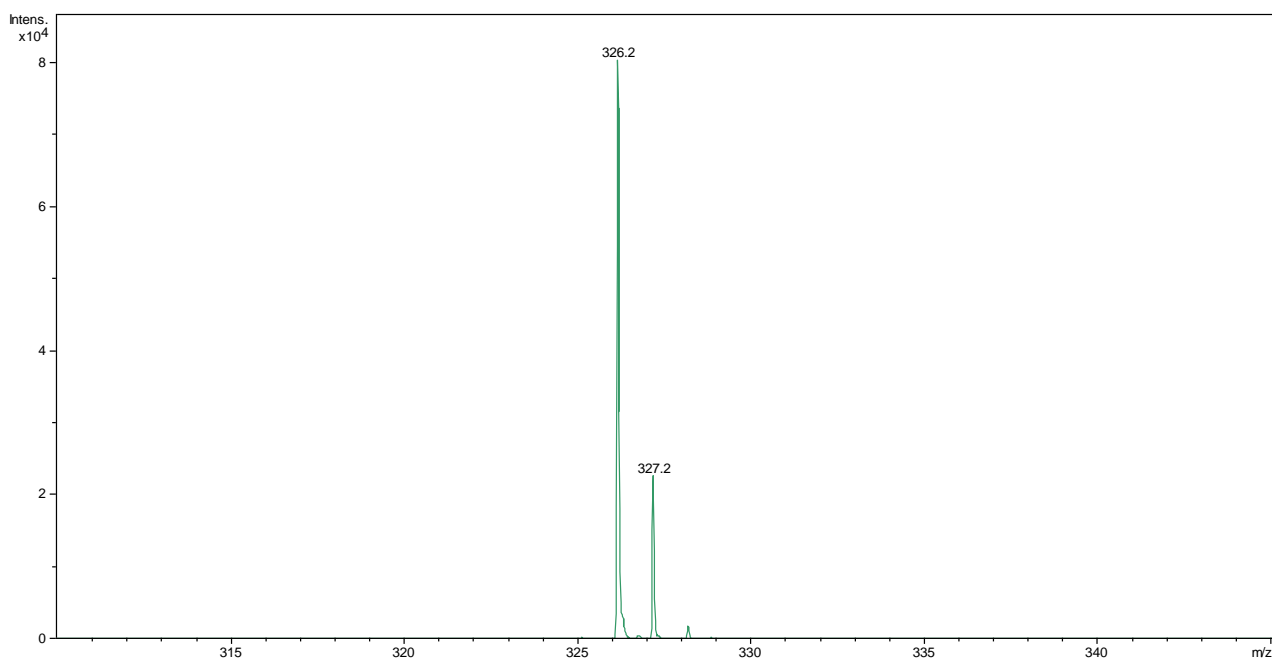
• **RMN-<sup>1</sup>H**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.91 (s, 1H, H<sub>h</sub>), 8.76 (ddd, *J* = 4.7, 1.7, 0.9 Hz, 2H, H<sub>a</sub>, a'), 8.67-8.65 (m, 2H, H<sub>d</sub>, d'), 8.66 (s, 2H, H<sub>e</sub>, e'), 8.03 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H, H<sub>c</sub>, c'), 7.83-7.77 (m, 2H, H<sub>f</sub>, f'), 7.52 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 2H, H<sub>b</sub>, b'), 7.01-6.94 (m, 2H, H<sub>g</sub>, g') ppm.



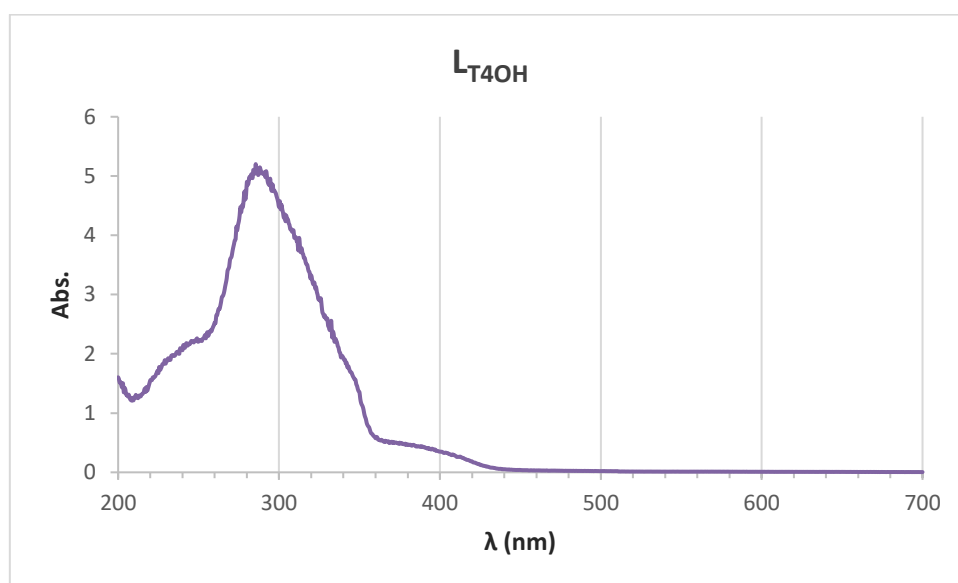
**Figura A.2.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del ligando L<sub>T4OH</sub>.

• **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB).**



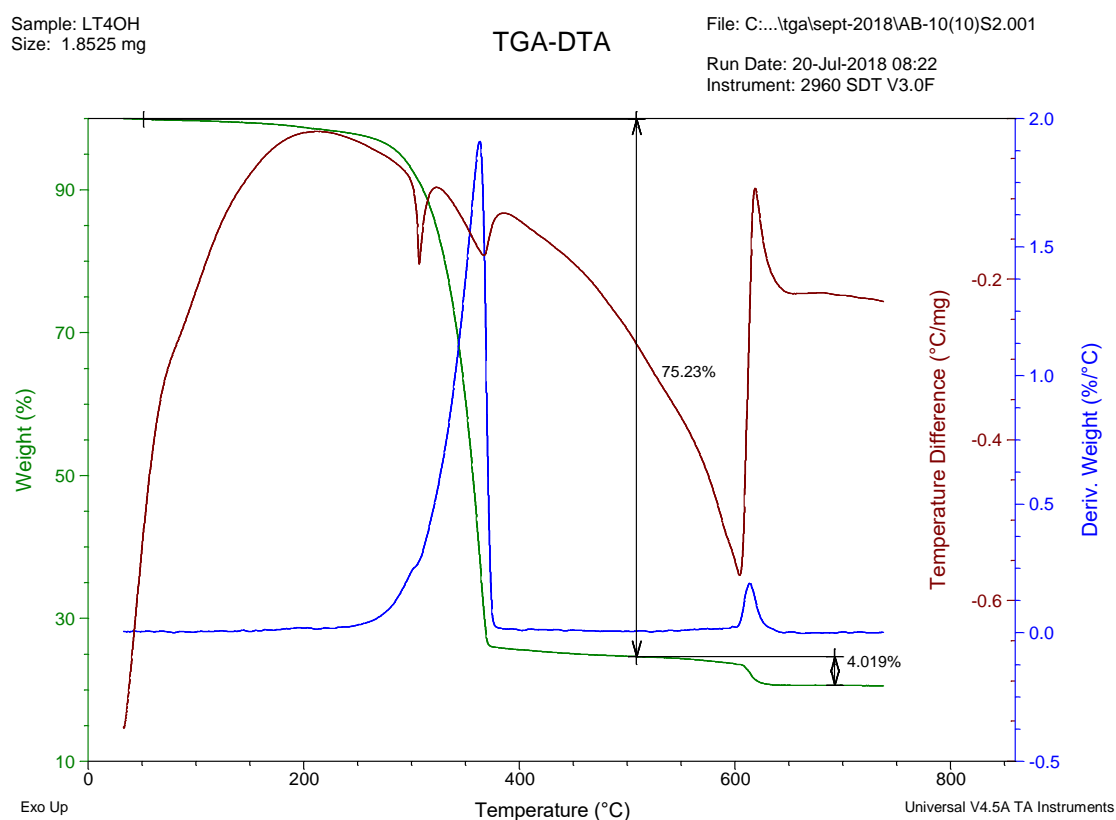
**Figura A.3.** Espectro de EM (MALDI<sup>+</sup>) del ligando L<sub>T4OH</sub>.

- Espectro UV.**



**Figura A.4.** Espectro UV del ligando  $L_{T4OH}$ .

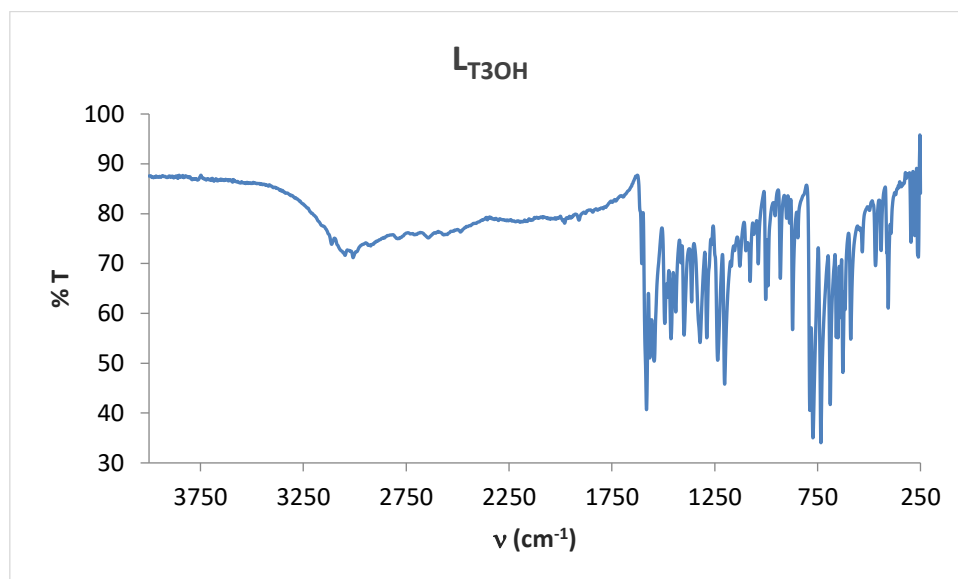
- TGA.**



**Figura A.5.** TGA del ligando  $L_{T4OH}$ .

4'-(3-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina (L<sub>T3OH</sub>).

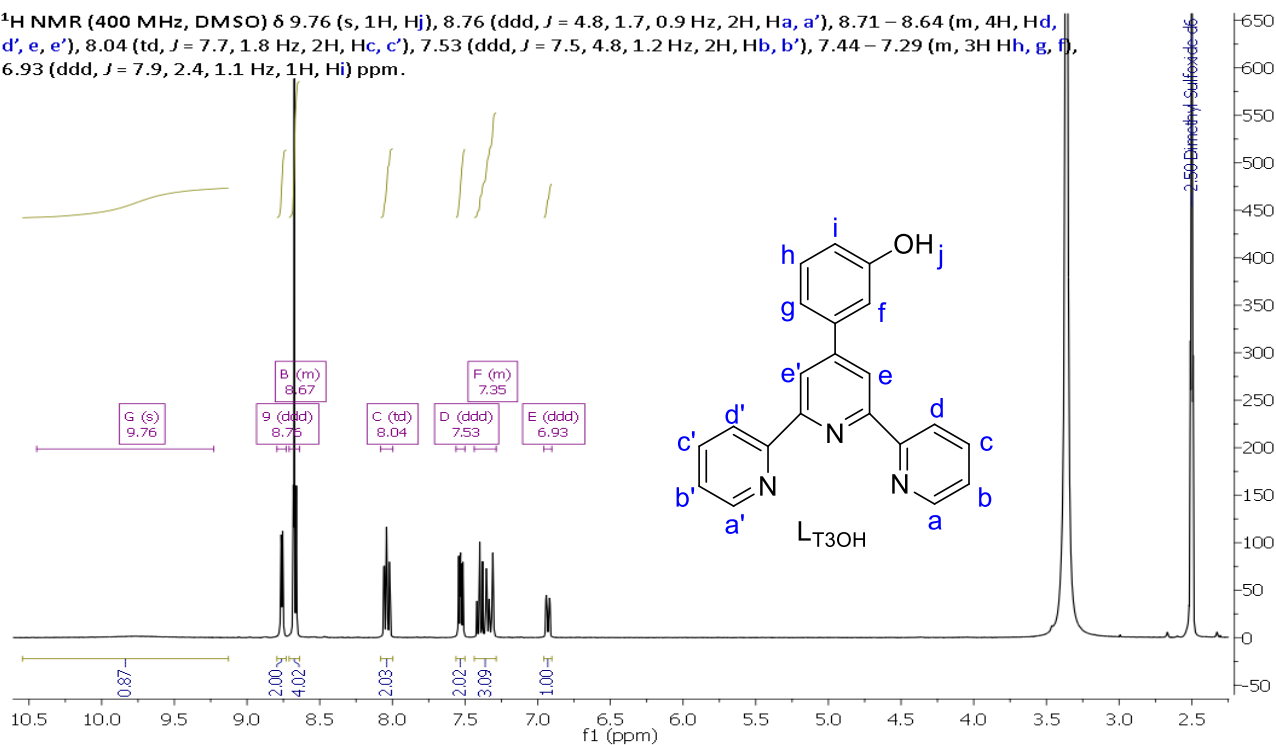
• **Espectro IR.**



**Figura A.6.** Espectro IR del ligando L<sub>T3OH</sub>.

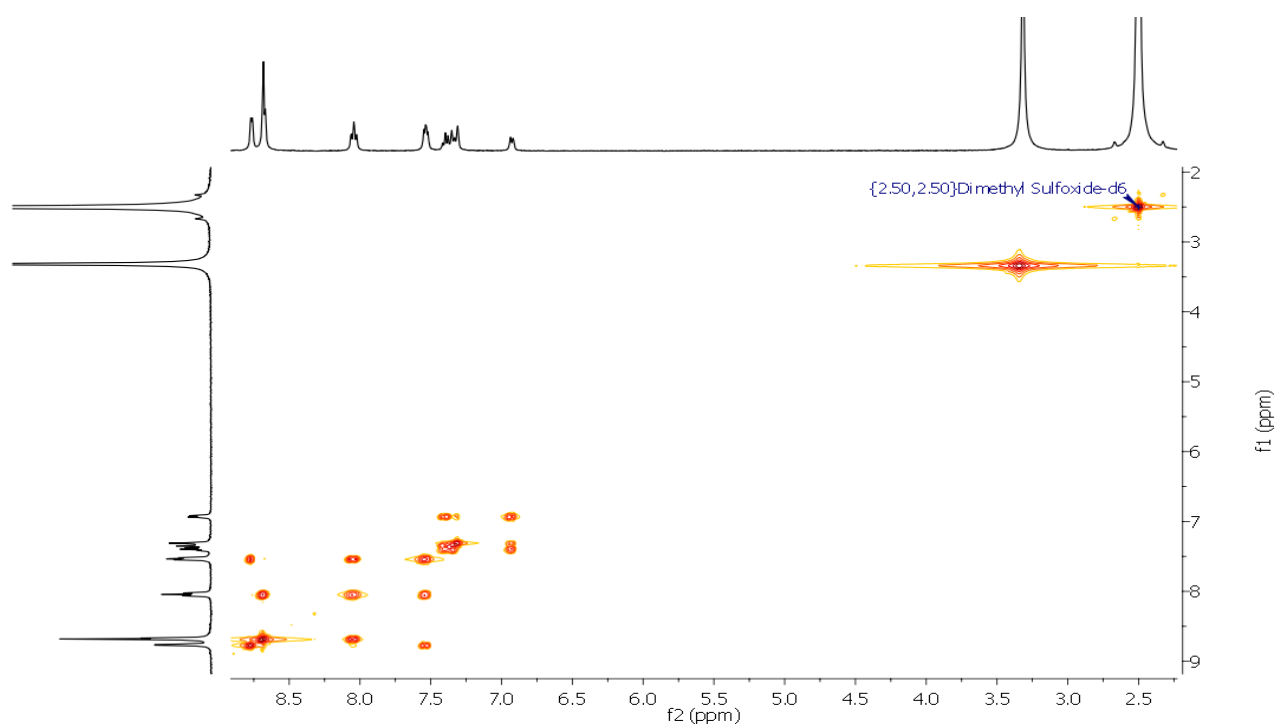
• **RMN-<sup>1</sup>H**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.76 (s, 1H, H<sub>j</sub>), 8.76 (ddd, *J* = 4.8, 1.7, 0.9 Hz, 2H, H<sub>a</sub>, a'), 8.71 – 8.64 (m, 4H, H<sub>d</sub>, d', e, e'), 8.04 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H, H<sub>c</sub>, c'), 7.53 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H, H<sub>b</sub>, b'), 7.44 – 7.29 (m, 3H H<sub>h</sub>, g, f), 6.93 (ddd, *J* = 7.9, 2.4, 1.1 Hz, 1H, H<sub>i</sub>) ppm.



**Figura A.7.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del ligando L<sub>T3OH</sub>.

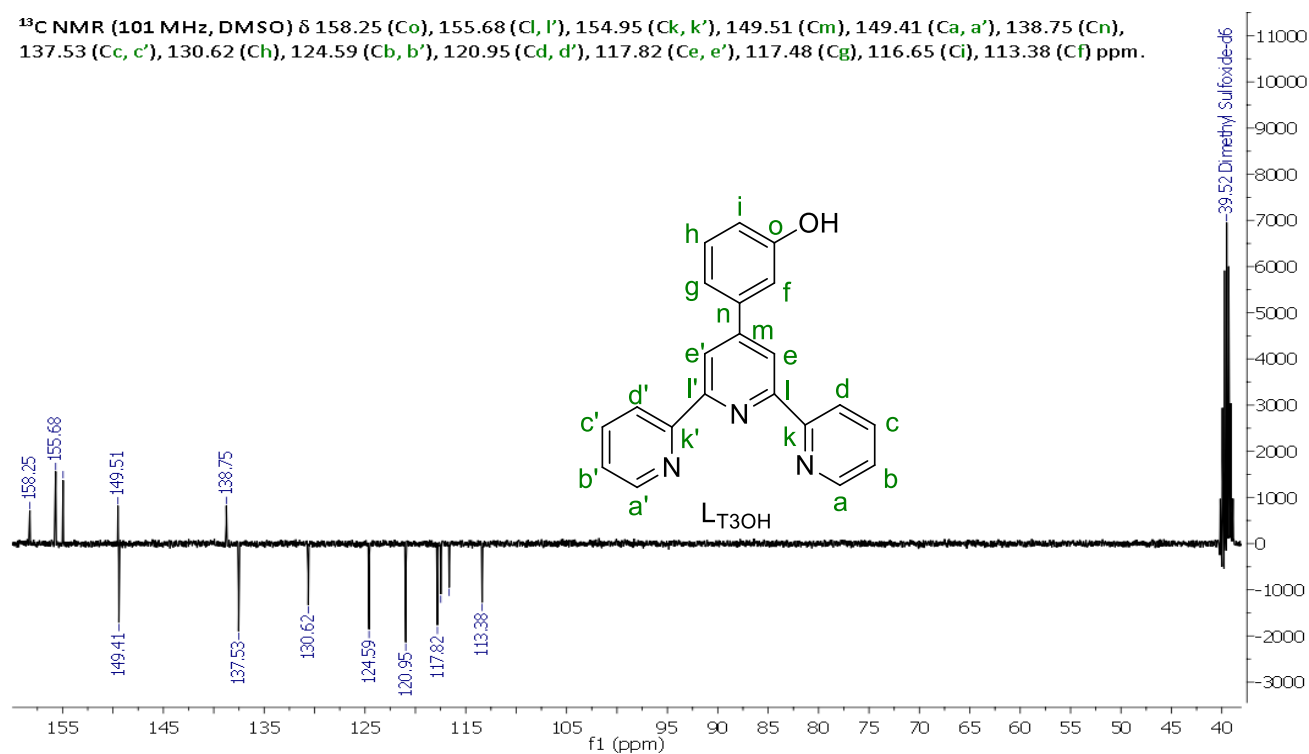
- **COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$**



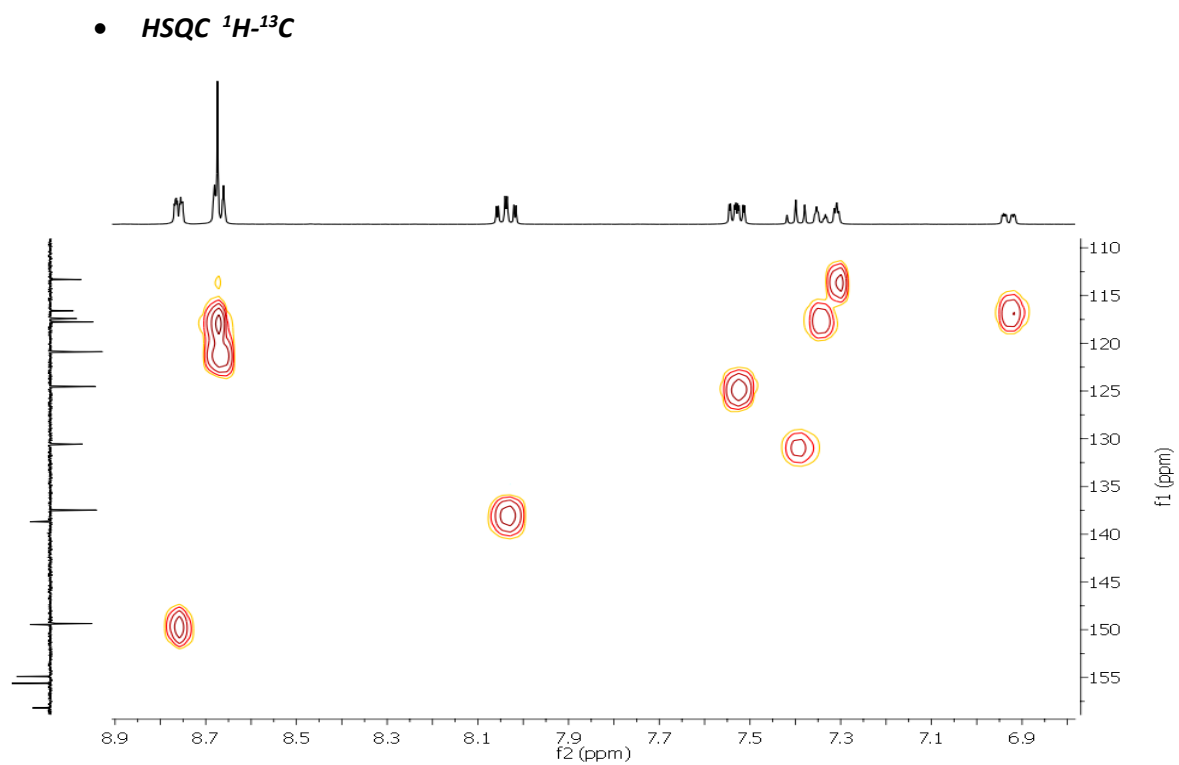
**Figura A.8.** Espectro de COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del ligando  $\text{LT}_{3\text{OH}}$ .

- **RMN- $^{13}\text{C}$ /APT**

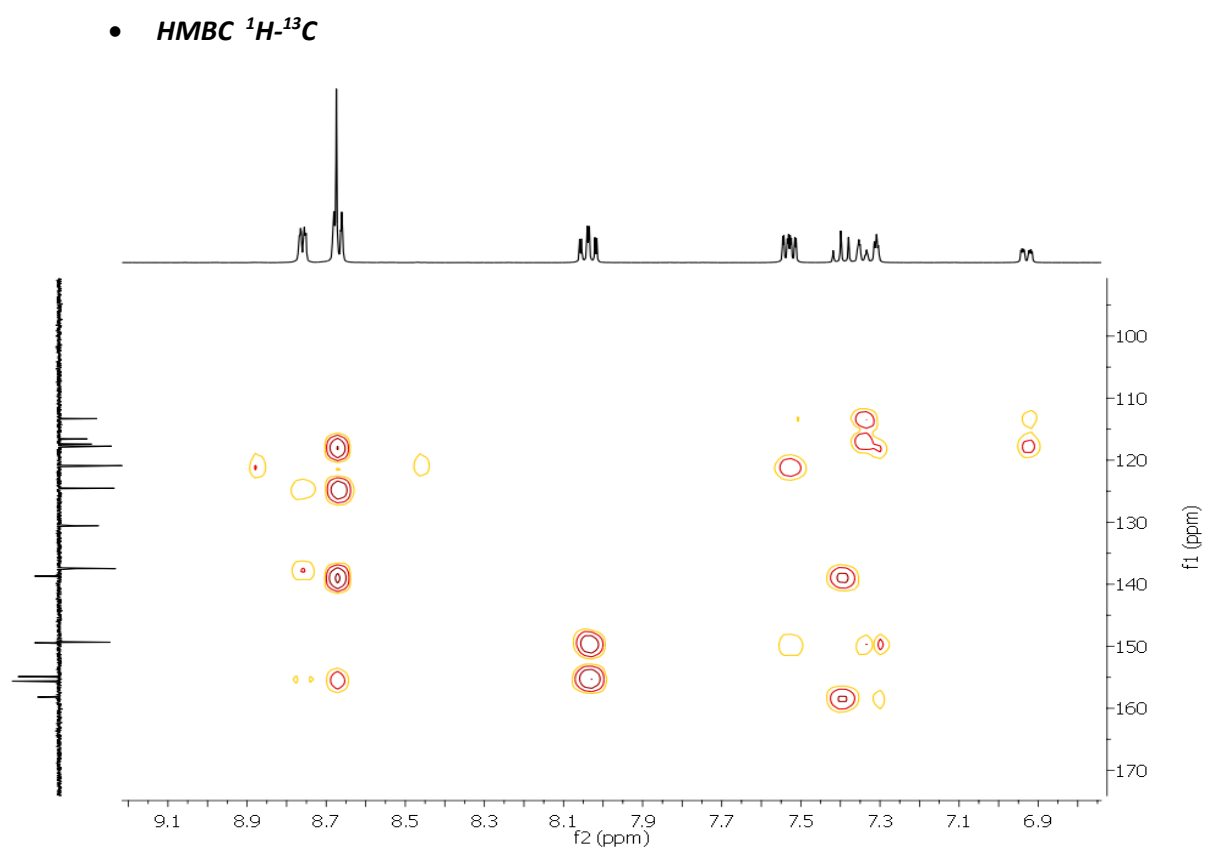
$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$  158.25 (Co), 155.68 (Cl, l'), 154.95 (Ck, k'), 149.51 (Cm), 149.41 (Ca, a'), 138.75 (Cn), 137.53 (Cc, c'), 130.62 (Ch), 124.59 (Cb, b'), 120.95 (Cd, d'), 117.82 (Ce, e'), 117.48 (Cg), 116.65 (Ci), 113.38 (Cf) ppm.



**Figura A.9.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (APT) del ligando  $\text{LT}_{3\text{OH}}$ .



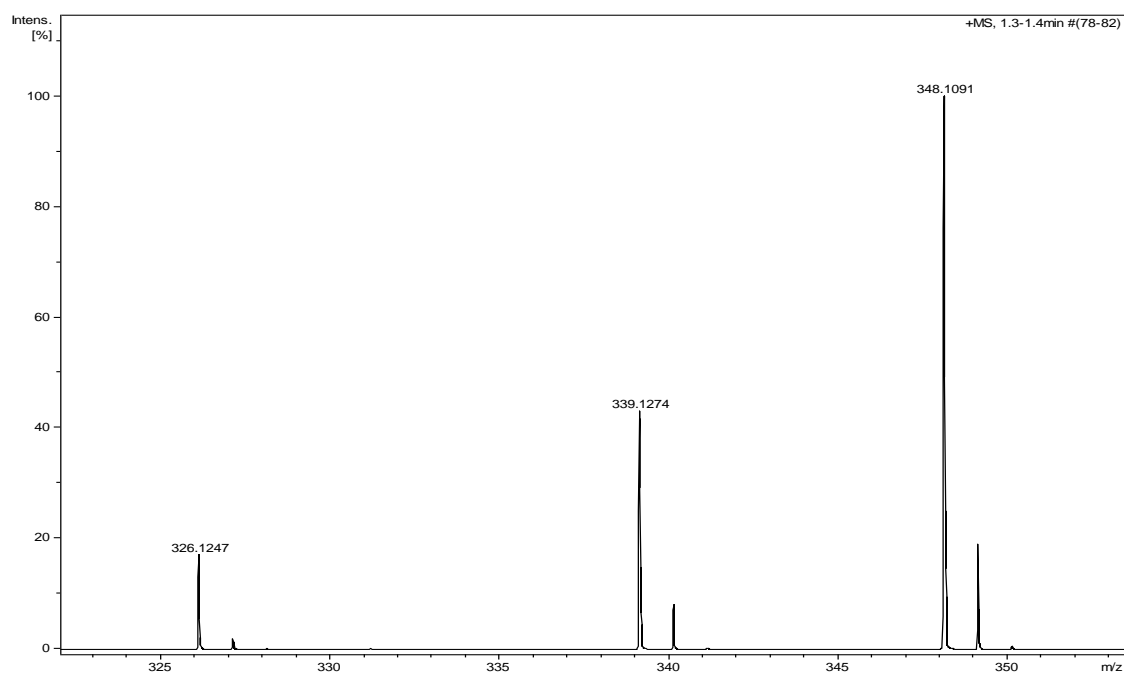
**Figura A.10.** Espectro de HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{LT}_{30}\text{H}$ .



**Figura A.11.** Espectro de HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{LT}_{30}\text{H}$ .

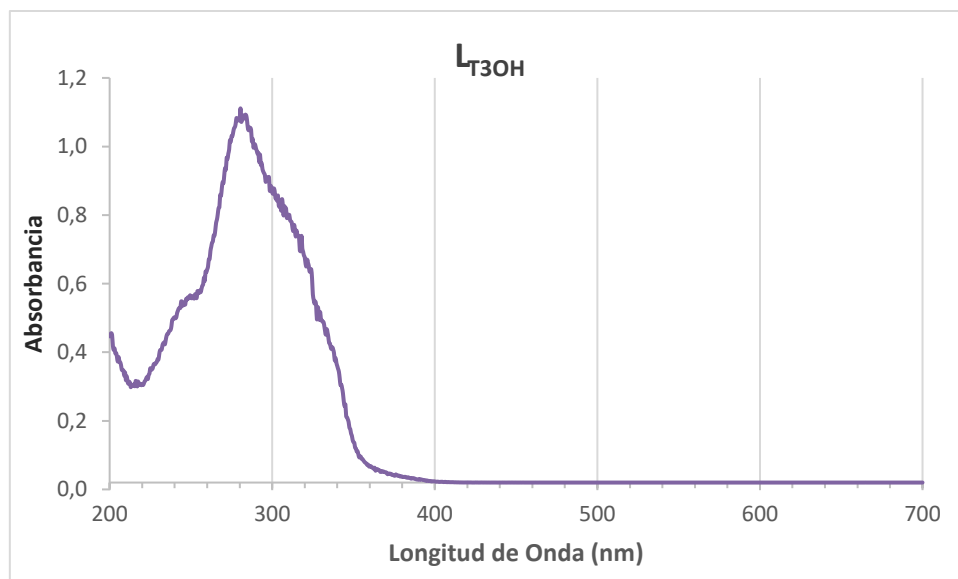


- **EM (ESI/EtOH).**



**Figura A.12.** Espectro de EM (ESI) del ligando  $L_{T3OH}$ .

- **Espectro UV.**



**Figura A.13.** Espectro UV del ligando  $L_{T3OH}$ .

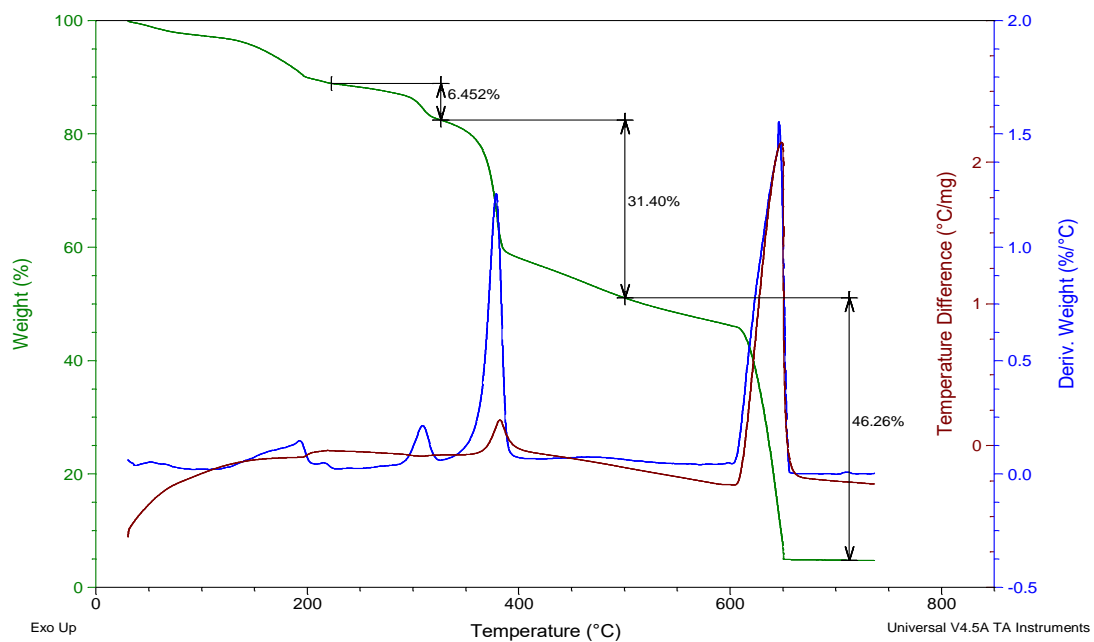
• **TGA.**

Sample: LT3OH  
Size: 2.6979 mg

**TGA-DTA**

File: C:\...tgalsept-2018\3OH-03(1).001

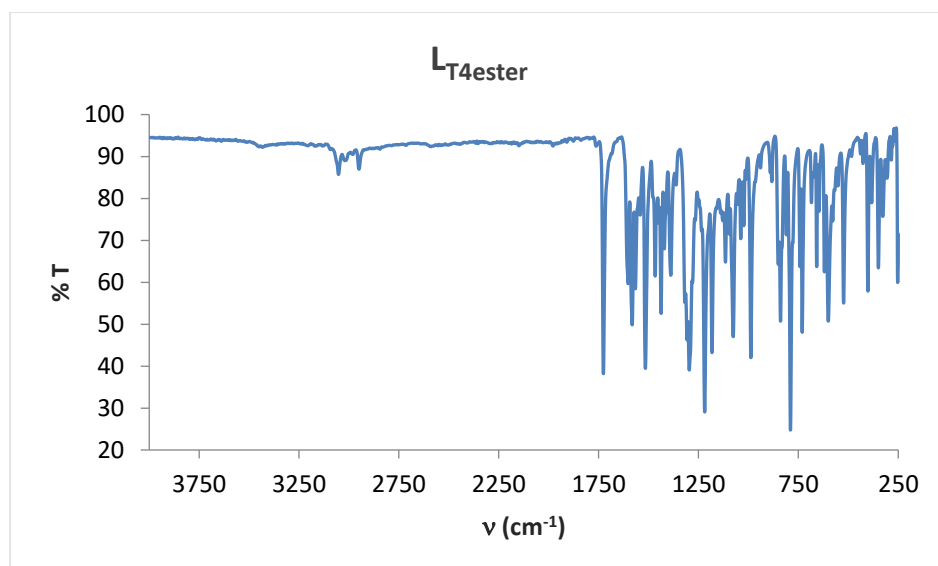
Run Date: 23-Jul-2018 08:20  
Instrument: 2960 SDT V3.0F



**Figura A.14.** TGA del ligando LT3OH.

Metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato (LT4ester).

• **Espectro IR.**



**Figura A.15.** Espectro IR del ligando LT4ester.

- **RMN-<sup>1</sup>H**

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO)** δ 8.76 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, Ha, a'), 8.67 (s, 2H, He, e'), 8.66 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, Hd, d'), 8.03 (td, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 2H, Hc, c'), 7.89 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Hf, f'), 7.52 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.0 Hz, 2H, Hb, b'), 7.14 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Hg, g'), 4.92 (s, 2H, Hh), 3.73 (s, 3H, Hi) ppm.

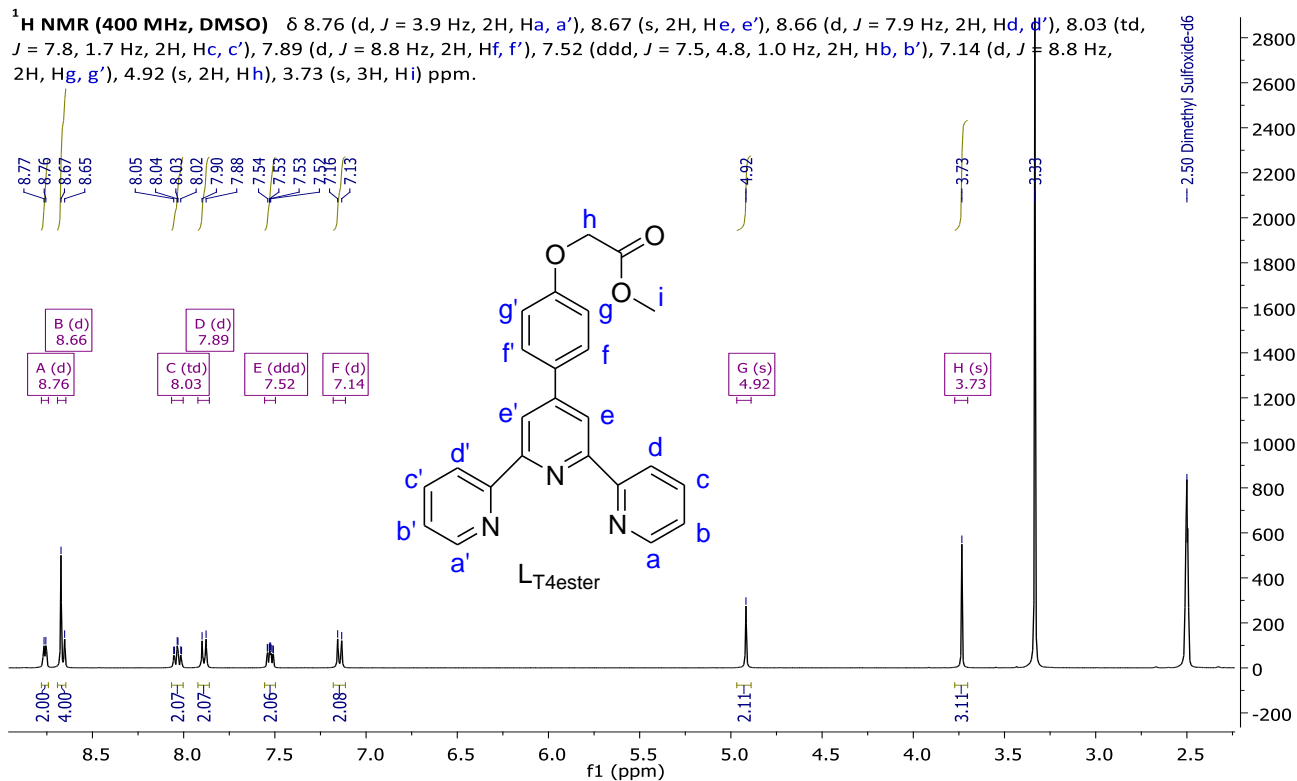


Figura A.16. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del ligando LT<sub>4</sub>ester.

- **COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H**

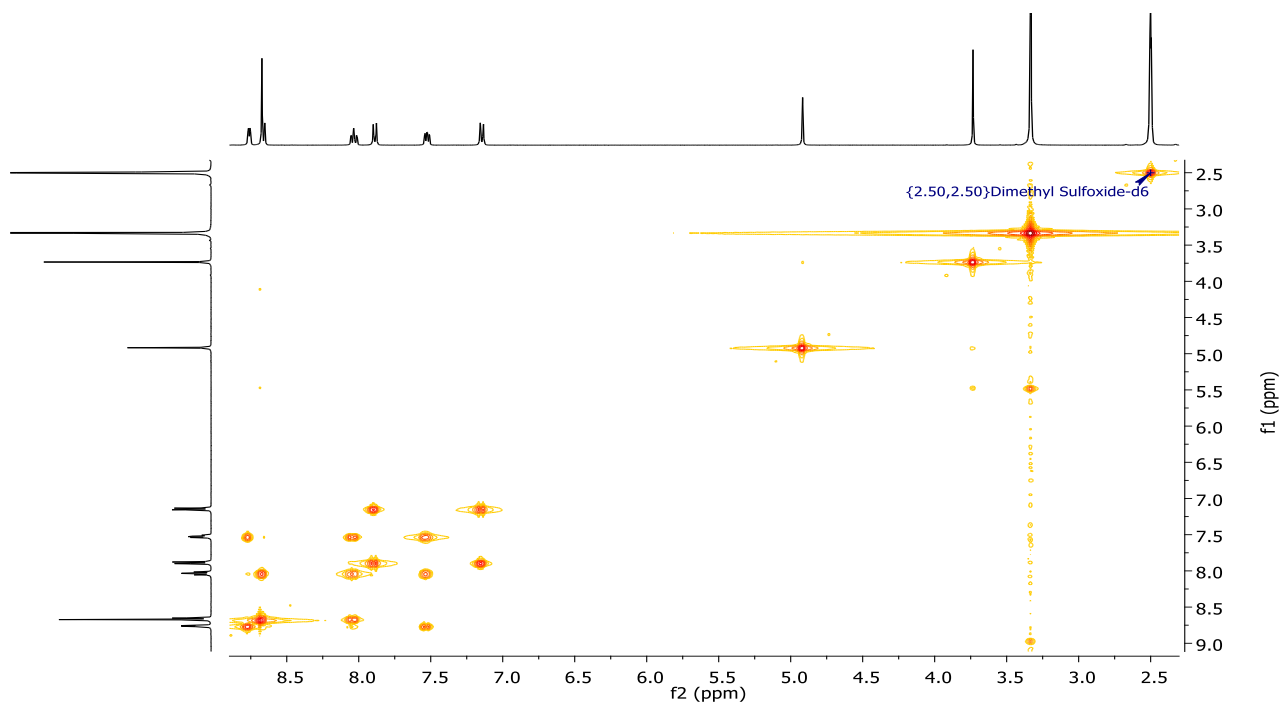


Figura A.17. Espectro de COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H del ligando LT<sub>4</sub>ester.

• **RMN- $^{13}\text{C}$ /APT**

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$  169.07 (Co), 158.74 (Cn), 155.59 (Ck, k'), 155.01 (Cj, j'), 149.31 (Ca, a'), 148.90 (Cl), 137.42 (Cc, c'), 130.36 (Cm), 128.25 (Cf, f'), 124.47 (Cb, b'), 120.90 (Cd, d'), 117.40 (Ce, e'), 115.36 (Cg, g'), 64.62 (Ch), 51.86 (Ci) ppm.

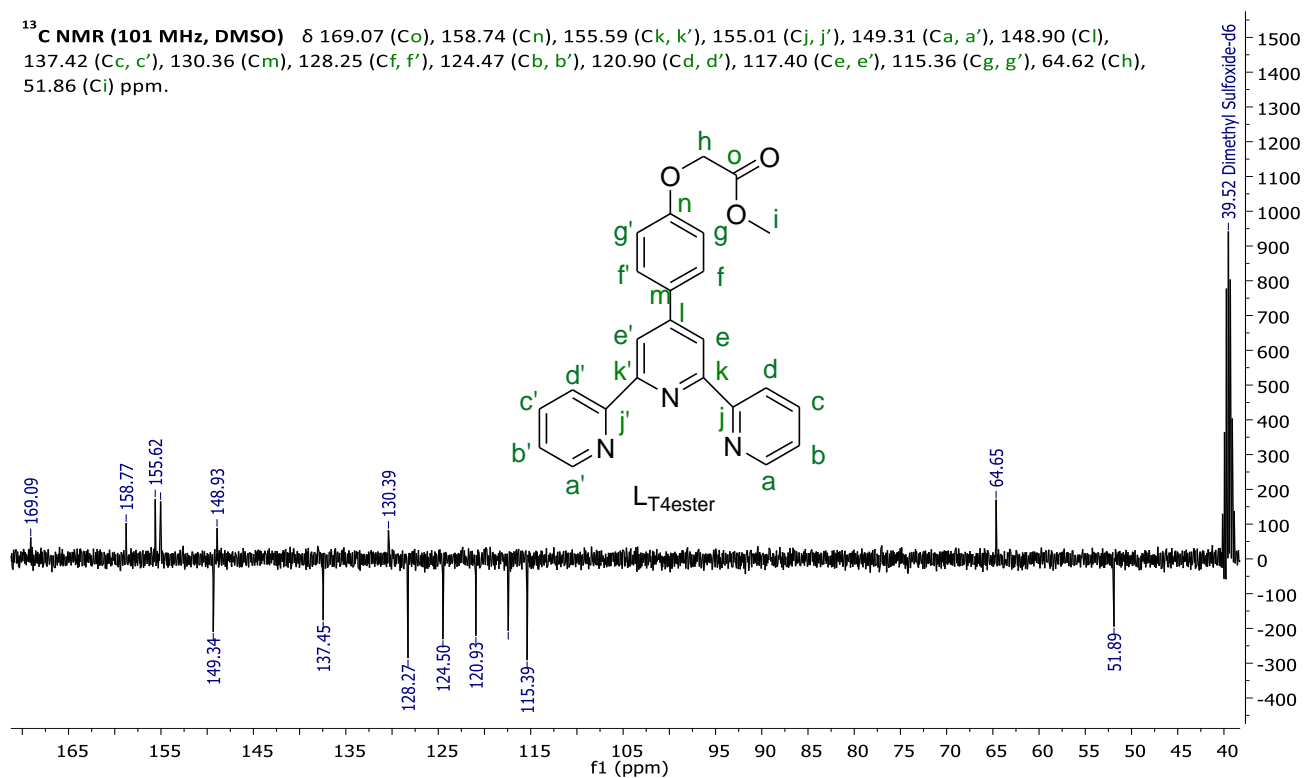


Figura A.18. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (APT) del ligando  $\text{L}_{\text{T4ester}}$ .

• **HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**

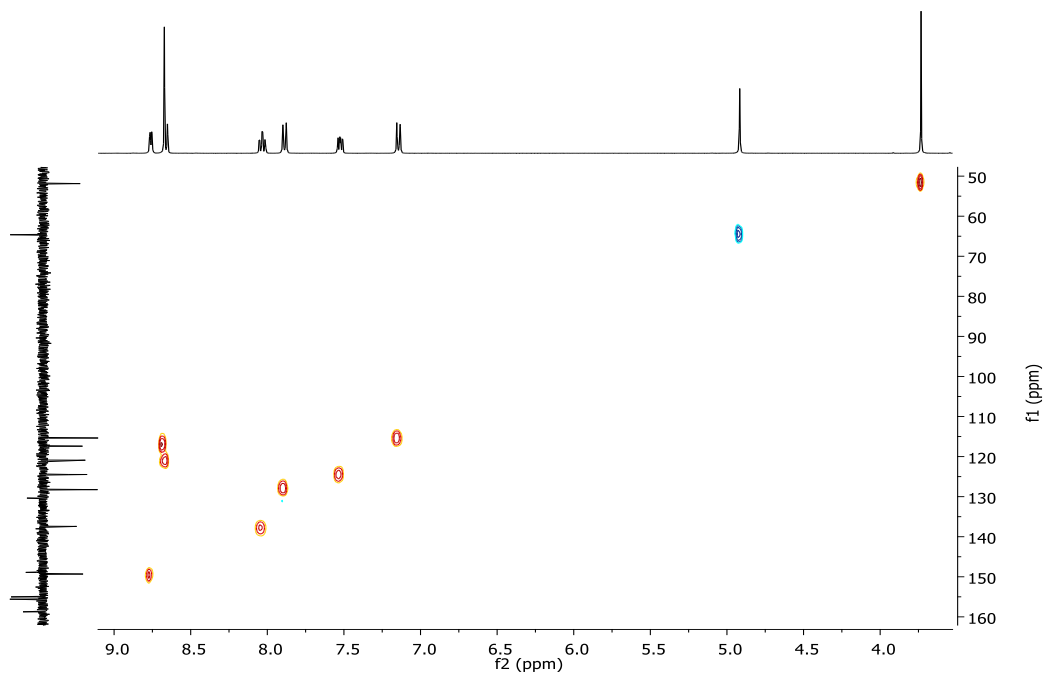
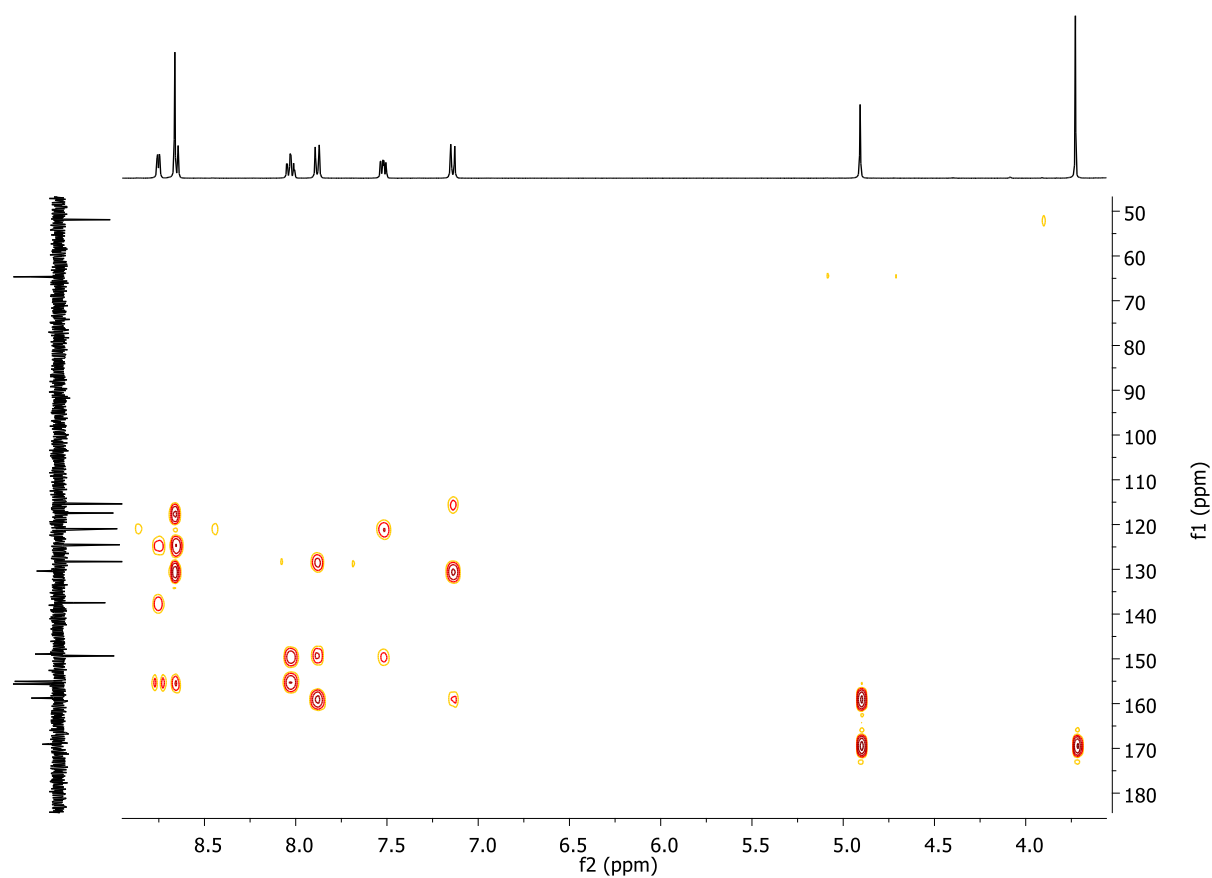


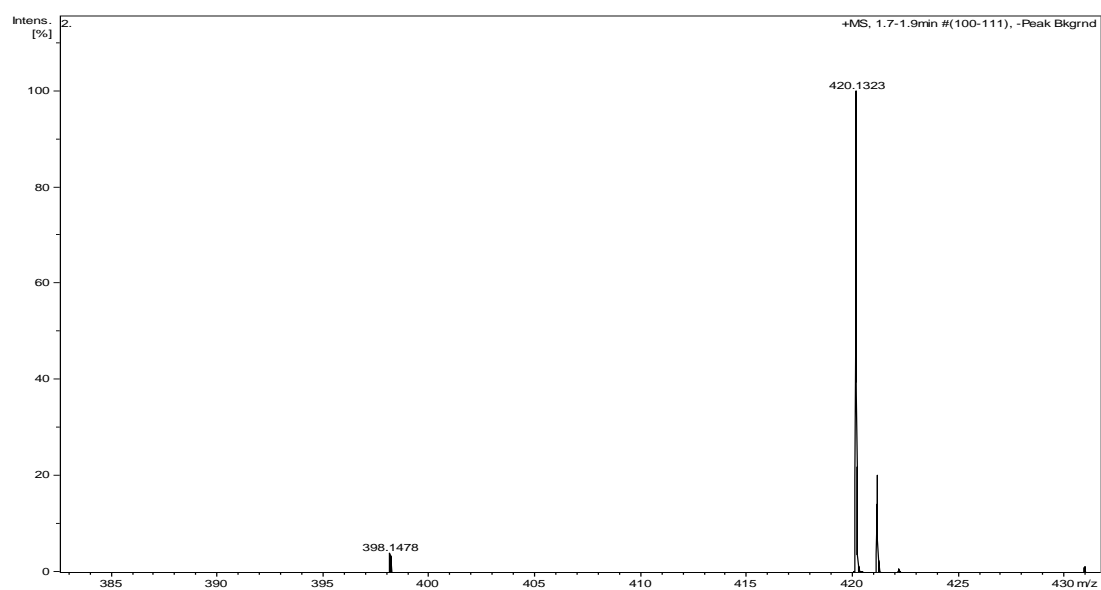
Figura A.19. Espectro de HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{L}_{\text{T4ester}}$ .

- **HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**



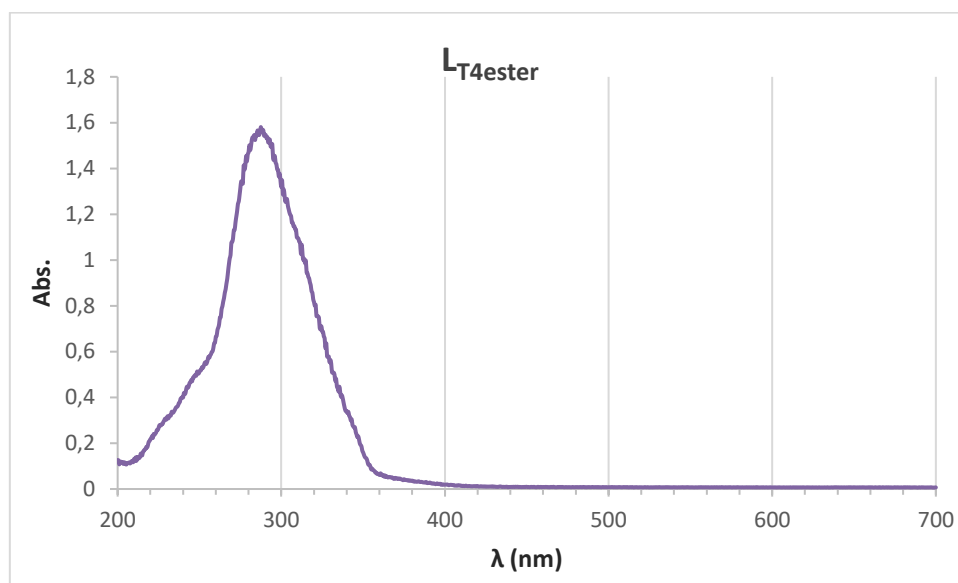
**Figura A.20.** Espectro de HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{LT}_{4\text{ester}}$ .

- **EM ( $\text{ESI}/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ )**



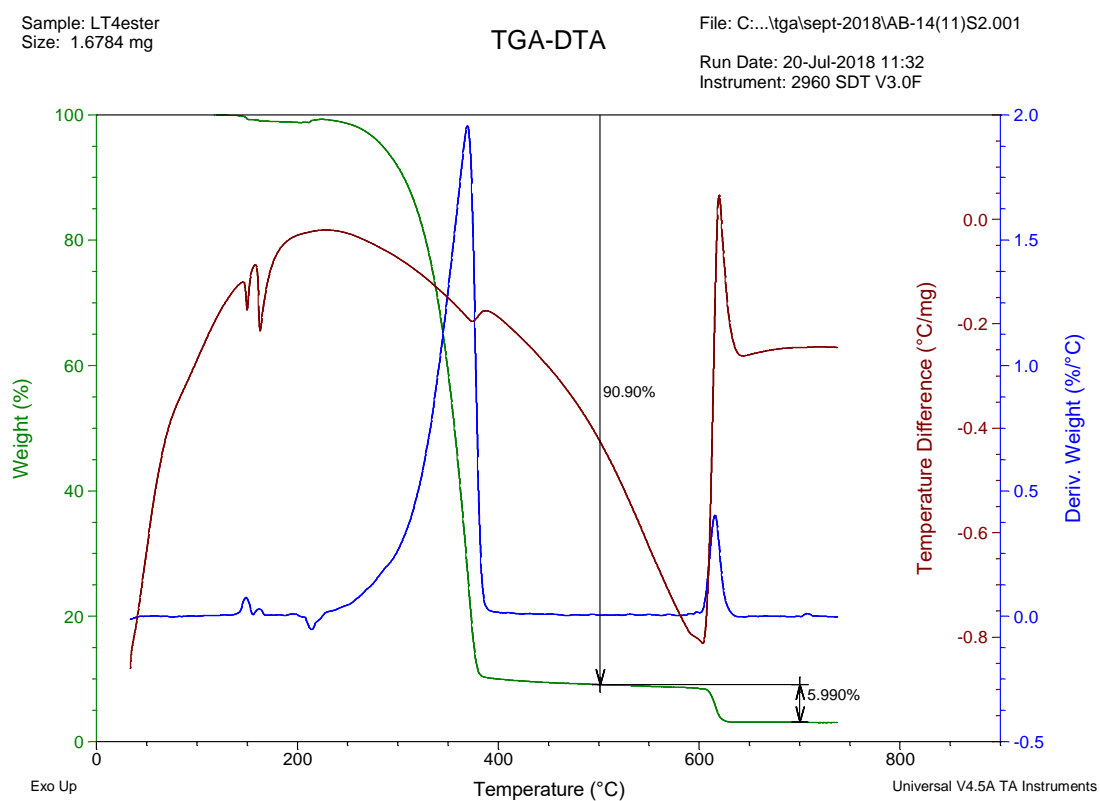
**Figura A.21.** Espectro de EM (ESI) del ligando  $\text{LT}_{4\text{ester}}$ .

- **Espectro UV.**



**Figura A.22.** Espectro UV del ligando  $LT_{4ester}$ .

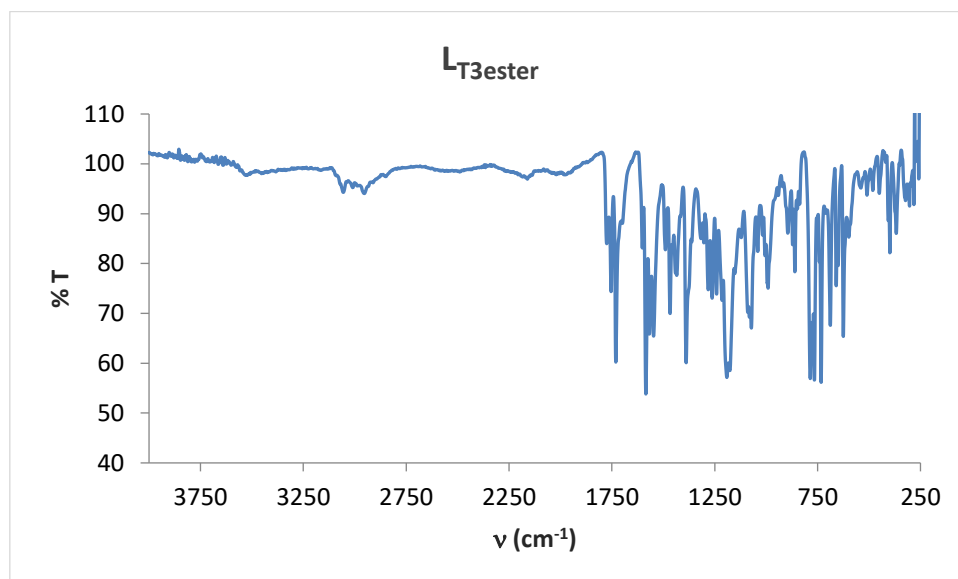
- **TGA.**



**Figura A.23.** TGA del ligando  $LT_{4ester}$ .

Metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato (L<sub>T3ester</sub>).

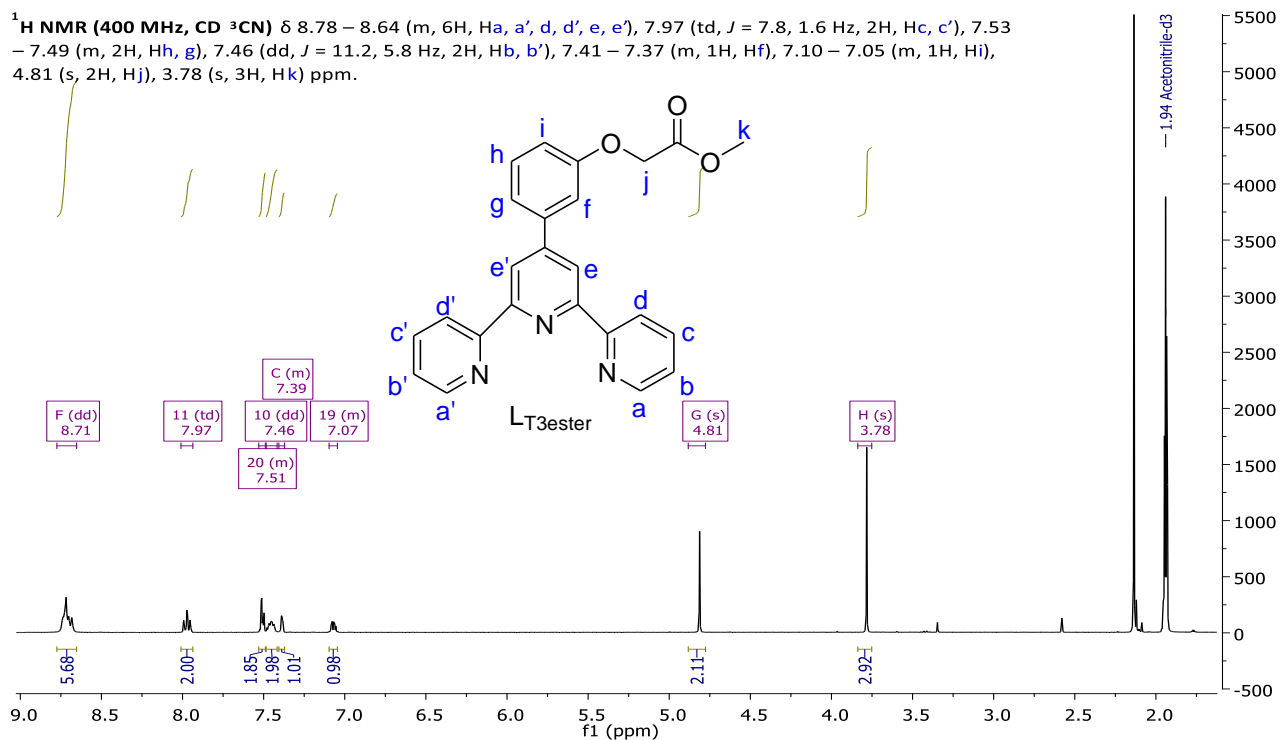
• **Espectro IR.**



**Figura A.24.** Espectro IR del ligando L<sub>T3ester</sub>.

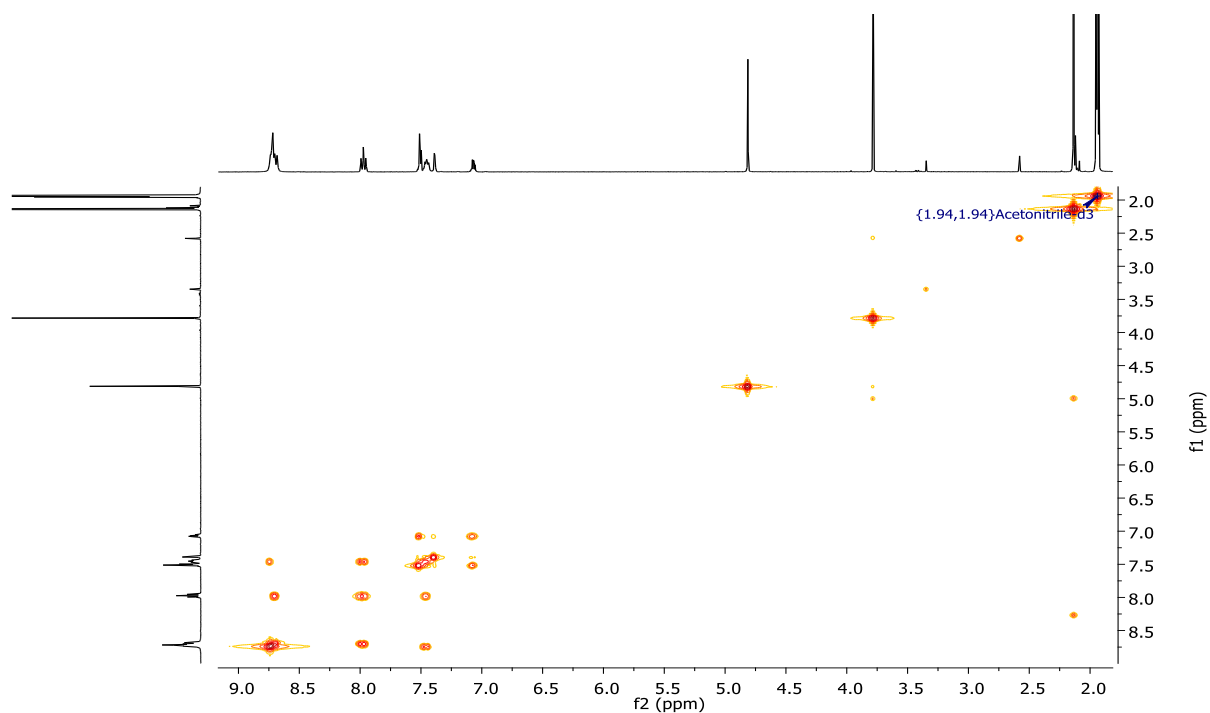
• **RMN-<sup>1</sup>H**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 8.78 – 8.64 (m, 6H, Ha, a', d, d', e, e'), 7.97 (td, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 2H, Hc, c'), 7.53 – 7.49 (m, 2H, Hh, g), 7.46 (dd, *J* = 11.2, 5.8 Hz, 2H, Hb, b'), 7.41 – 7.37 (m, 1H, Hf), 7.10 – 7.05 (m, 1H, Hi), 4.81 (s, 2H, Hj), 3.78 (s, 3H, Hk) ppm.



**Figura A.25.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del ligando L<sub>T3ester</sub>.

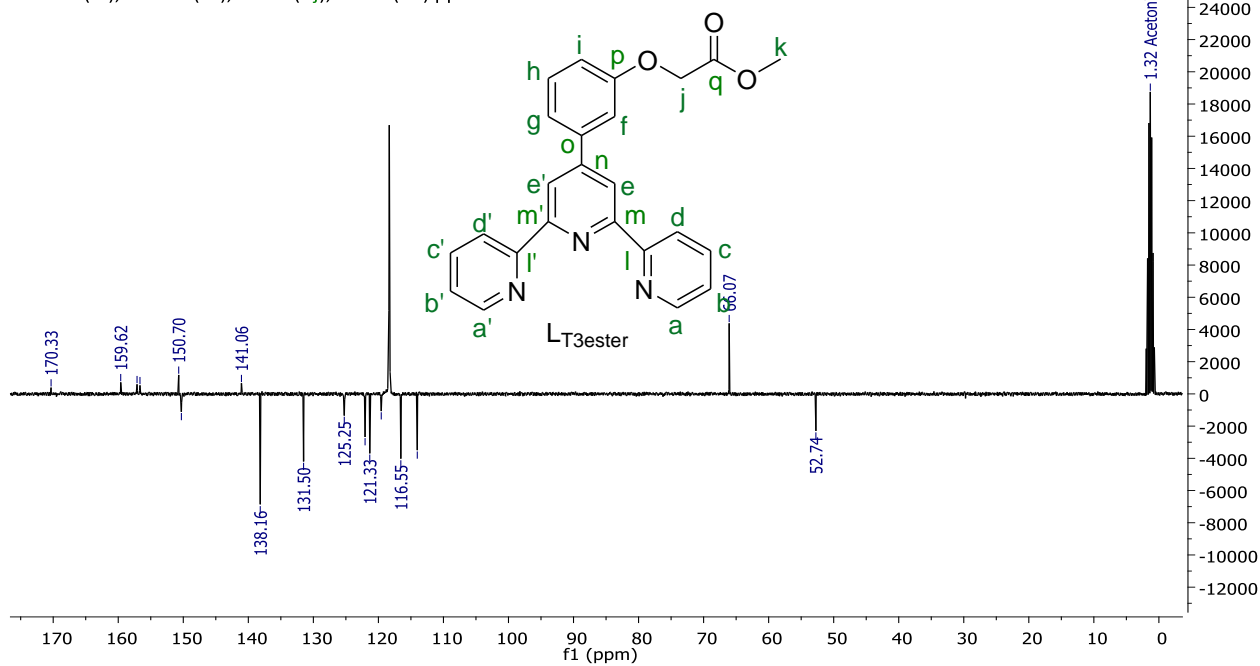
• **COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$**



**Figura A.26.** Espectro de COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del ligando  $\text{LT}_{3\text{ester}}$ .

• **RMN- $^{13}\text{C}$ /APT**

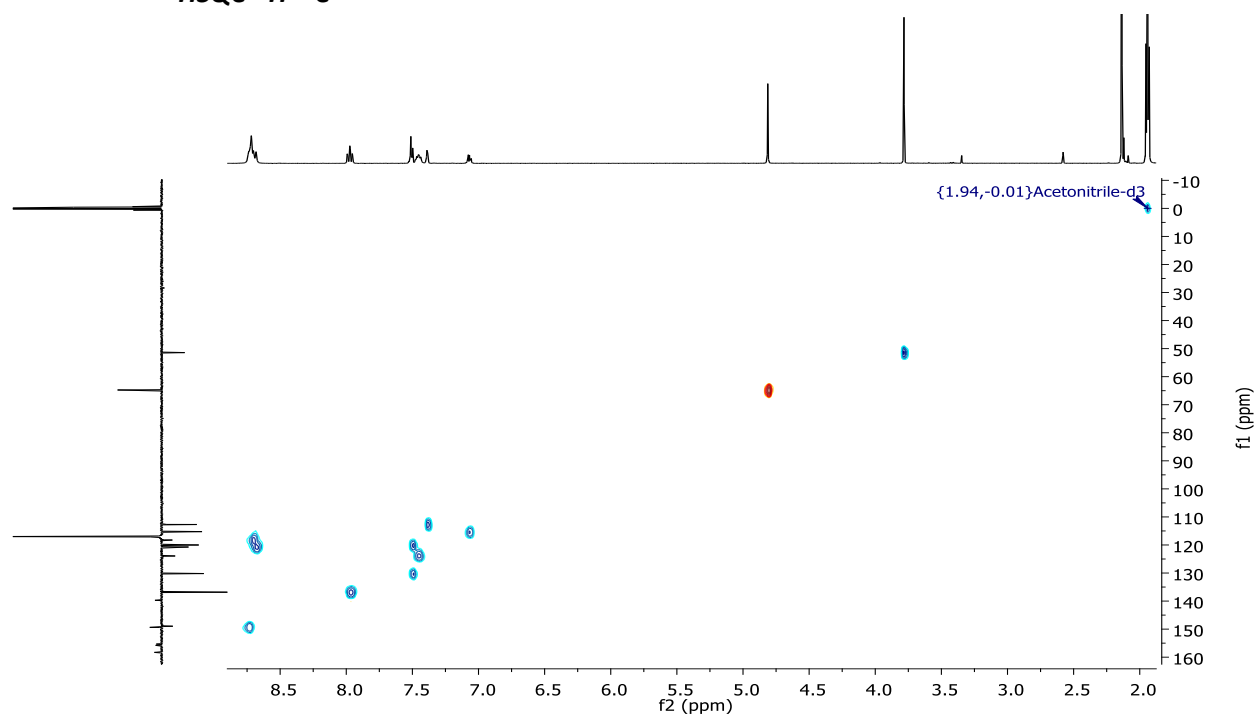
$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  170.33, 159.62 (Cp), 157.11 (Cm, m'), 156.66 (Cl, l'), 150.70 (Cn), 150.29 (Ca, a'), 141.06 (Co), 138.16 (Cc, c'), 131.50 (Ch), 125.25 (Cb, b'), 122.05 (Cd, d'), 121.33 (Cg), 119.56 (Ce, e'), 116.55 (Ci), 114.02 (Cf), 66.07 (Cj), 52.74 (Ck) ppm.



**Figura A.27.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (APT) del ligando  $\text{LT}_{3\text{ester}}$ .

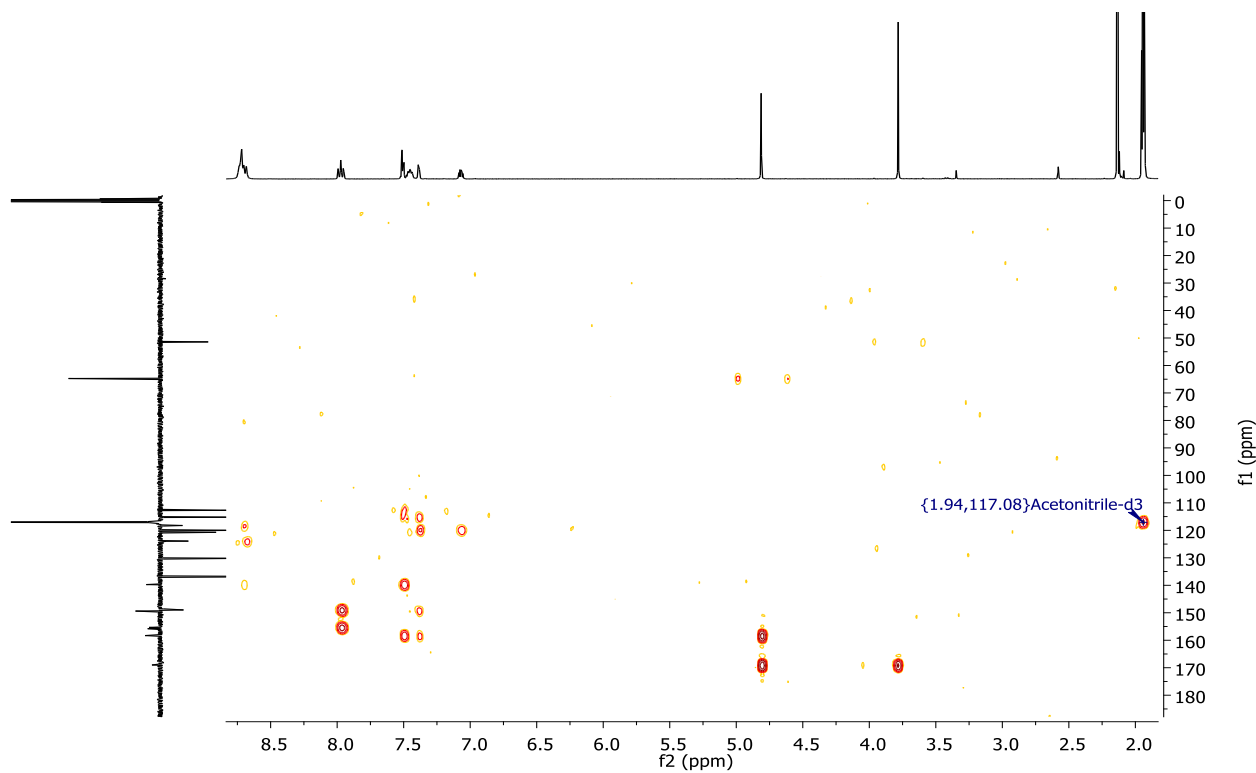


- **HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**



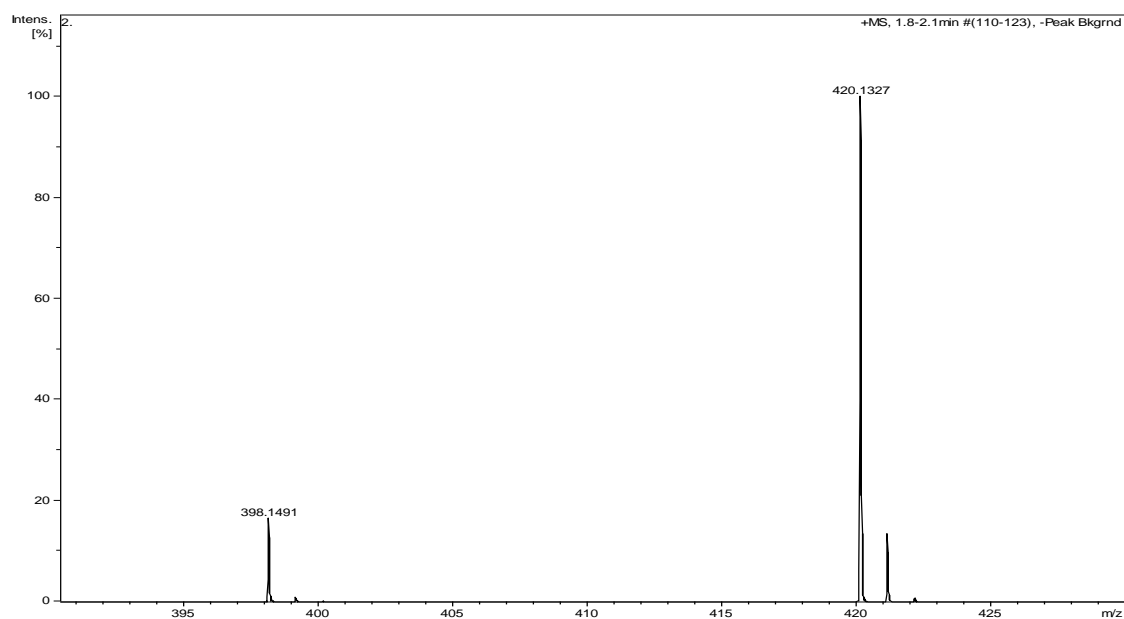
**Figura A.28.** Espectro de HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{LT}_{3\text{ester}}$ .

- **HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**



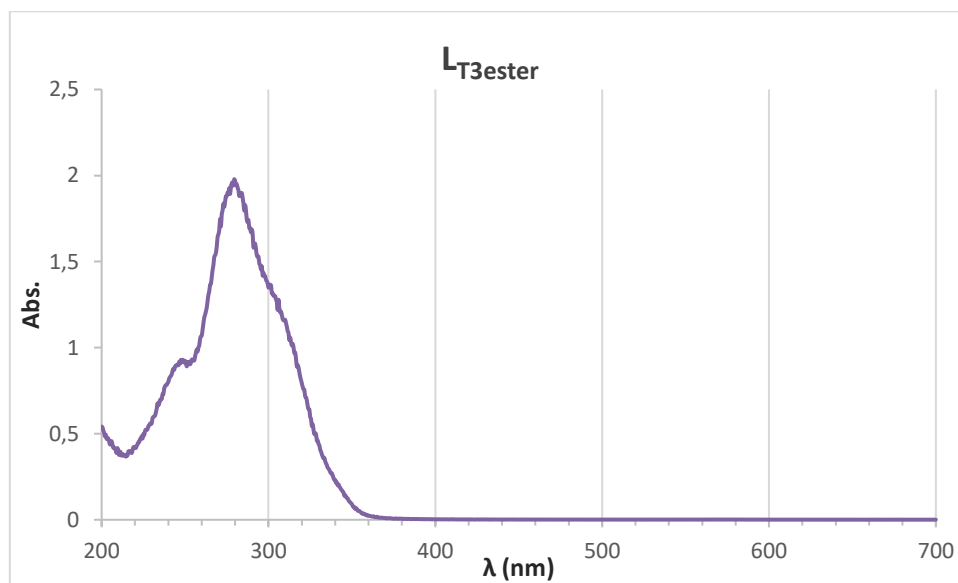
**Figura A.29.** Espectro de HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{LT}_{3\text{ester}}$ .

- **EM (HR ESI/ CH<sub>3</sub>CN)**



**Figura A.30.** Espectro de EM (HR ESI) del ligando  $L_{T3ester}$ .

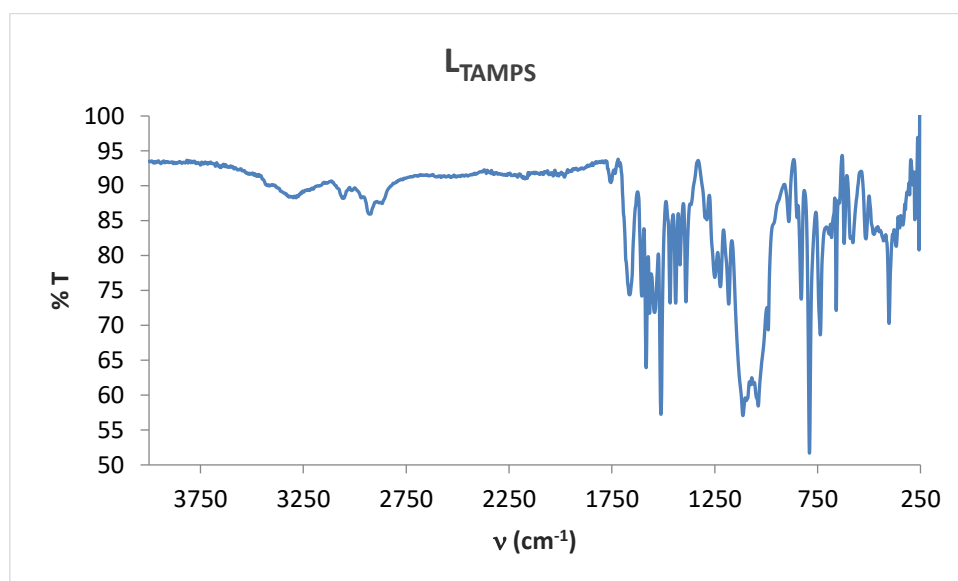
- **Espectro UV.**



**Figura A.31.** Espectro UV del ligando  $L_{T3ester}$ .

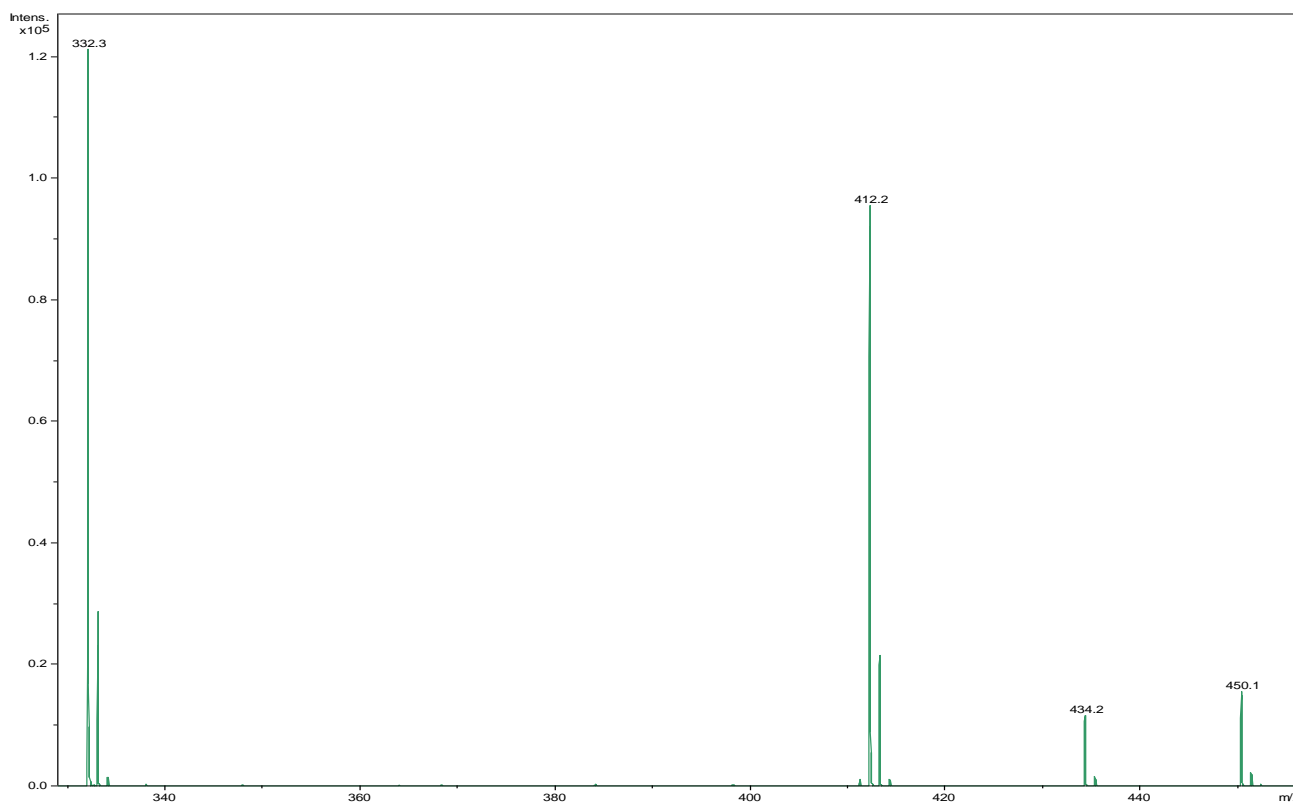
(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida ( $L_{TAMPS}$ ).

- **Espectro IR.**



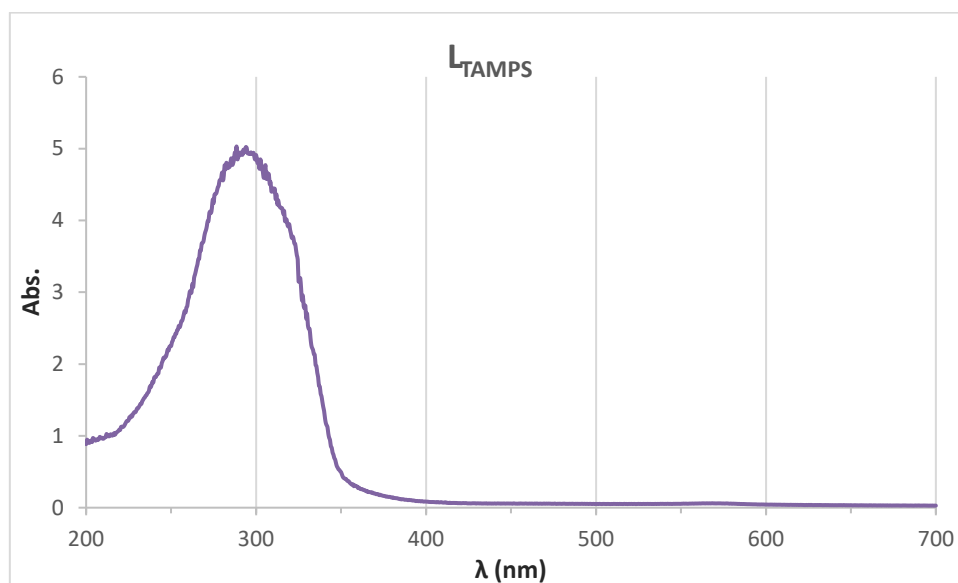
**Figura A.32.** Espectro IR del ligando  $L_{TAMPS}$ .

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.33.** Espectro de EM (MALDI<sup>+</sup>) del ligando  $L_{TAMPS}$ .

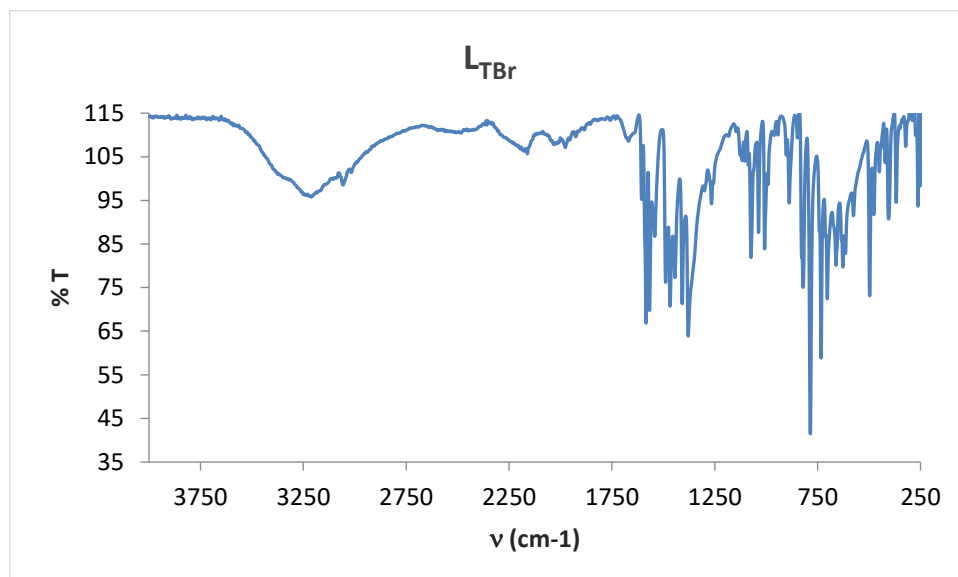
- ***Espectro UV.***



**Figura A.34.** Espectro UV del ligando L<sub>TAMPS</sub>.

4'-(4-bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina (L<sub>TBr</sub>).

- ***Espectro IR.***



**Figura A.35.** Espectro IR del ligando L<sub>TBr</sub>.

- RMN-<sup>1</sup>H**

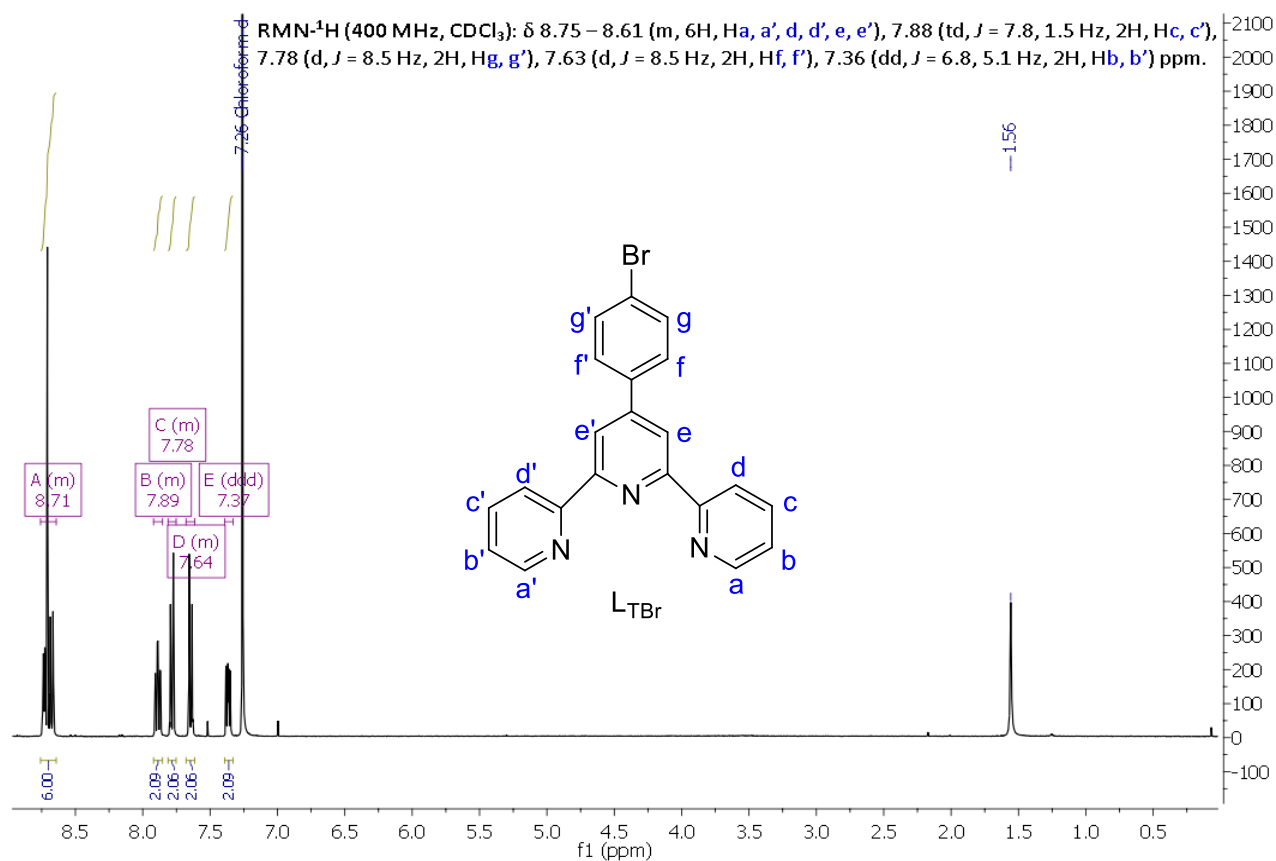


Figura A.36. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del ligando  $L_{TBr}$ .

- Espectro UV.**

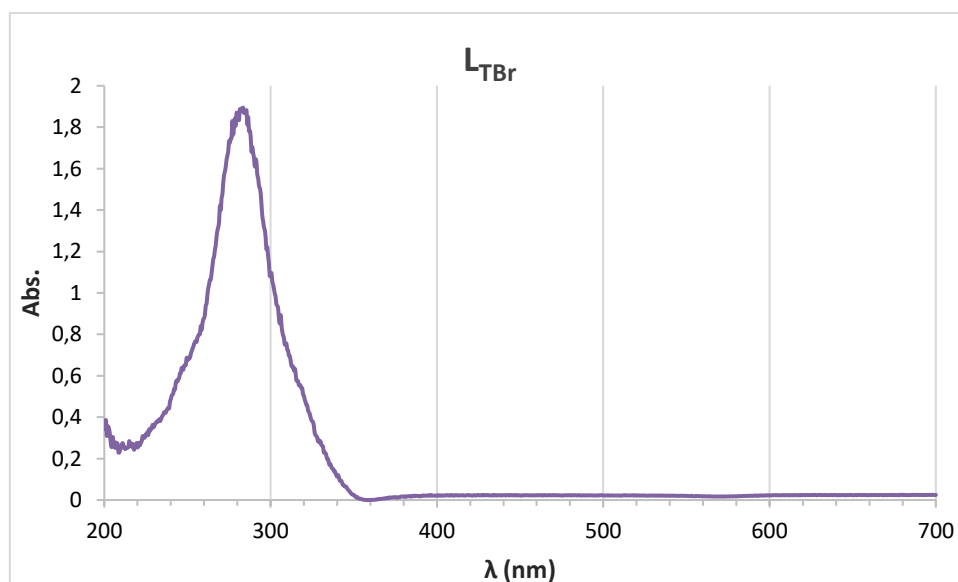
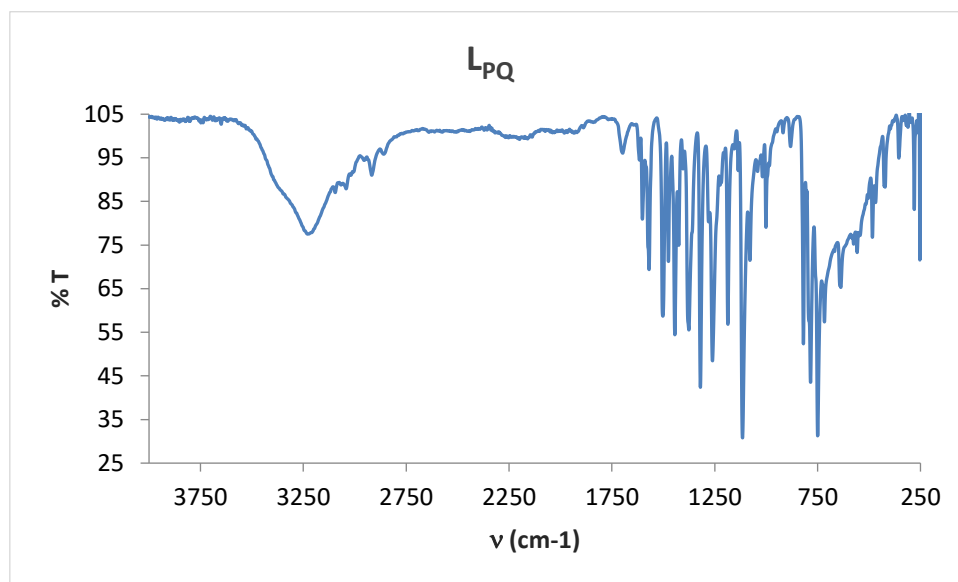


Figura A.37. Espectro UV del ligando  $L_{TBr}$ .

*Ligandos con puente de piridina.*

2,6-bis[quinolein-O-metil]piridina (L<sub>PQ</sub>).

- ***Espectro IR.***



**Figura A.38.** Espectro IR del ligando L<sub>PQ</sub>.

- **RMN- $^1\text{H}$**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  8.90 (dd,  $J = 4.1, 1.7$  Hz, 2H, Ha, a'), 8.25 (dd,  $J = 8.3, 1.7$  Hz, 2H, Hc, c'), 7.88 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, Hi), 7.65 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H, Hh, h'), 7.54–7.46 (m, 6H, He, e', d, d', b, b'), 7.27 (dd,  $J = 6.8, 2.1$  Hz, 2H, Hf, f'), 5.43 (s, 4H, Hg, g') ppm.

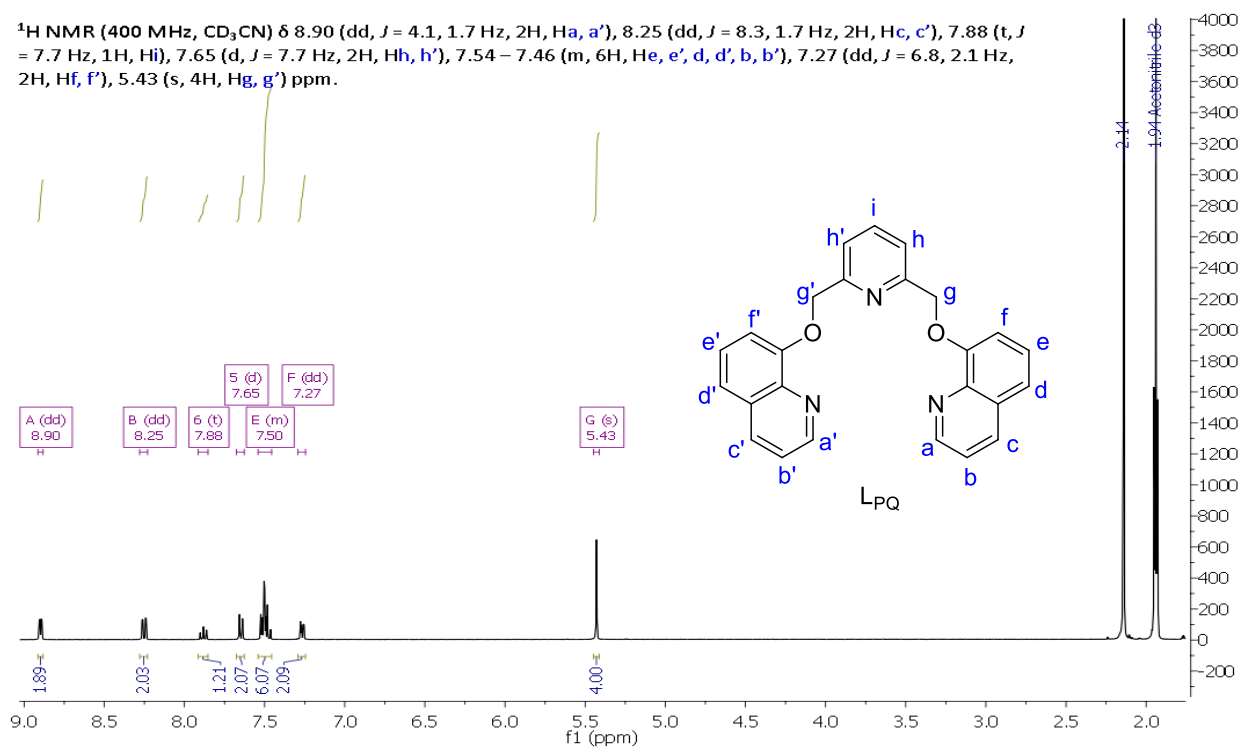


Figura A.39. Espectro RMN- $^1\text{H}$  del ligando  $\text{LPQ}$ .

- **COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$**

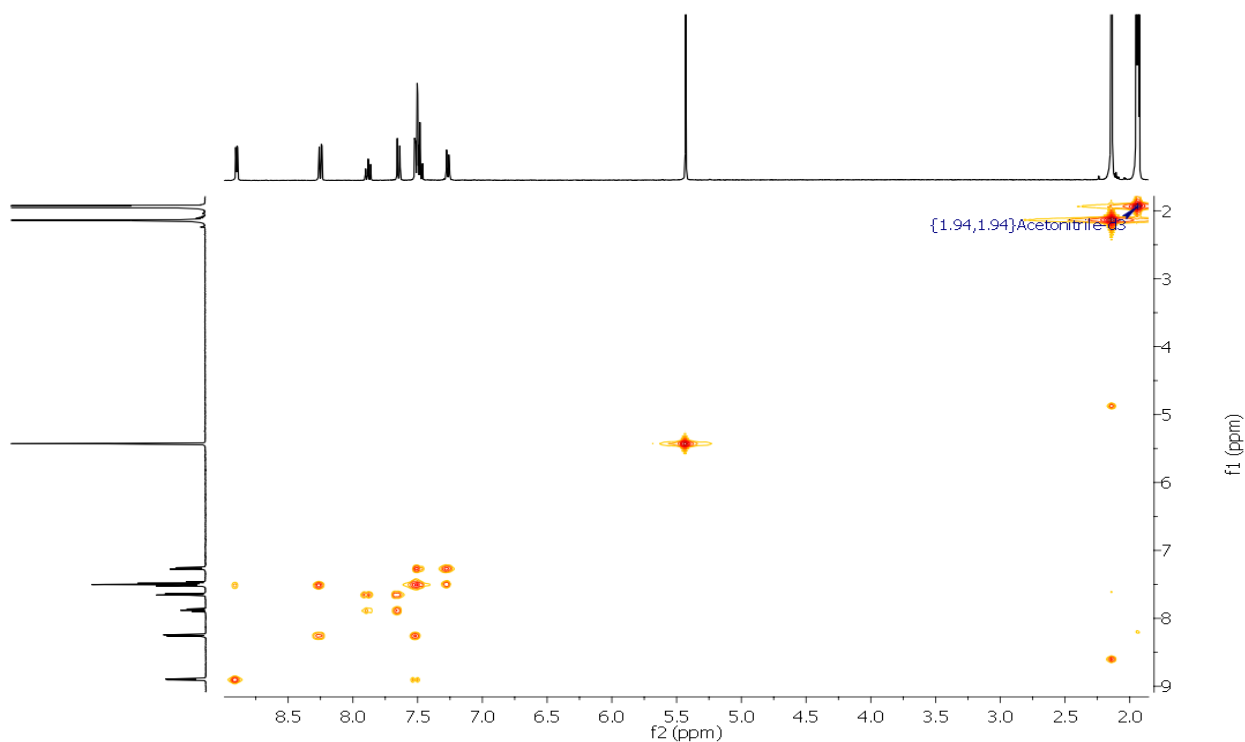


Figura A.40. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del ligando  $\text{LPQ}$ .

• **RMN- $^{13}\text{C}$ /APT**

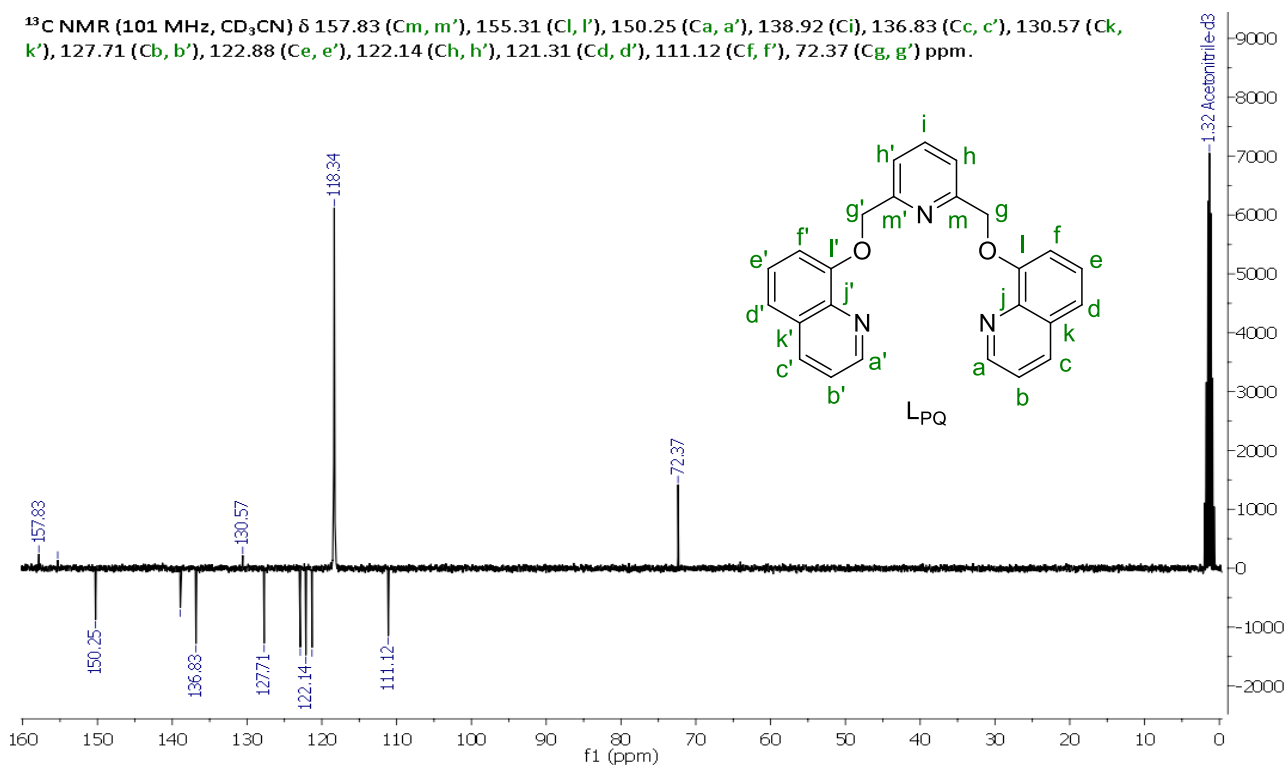


Figura A.41. Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  (APT) del ligando  $\text{LPQ}$ .

• **HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**

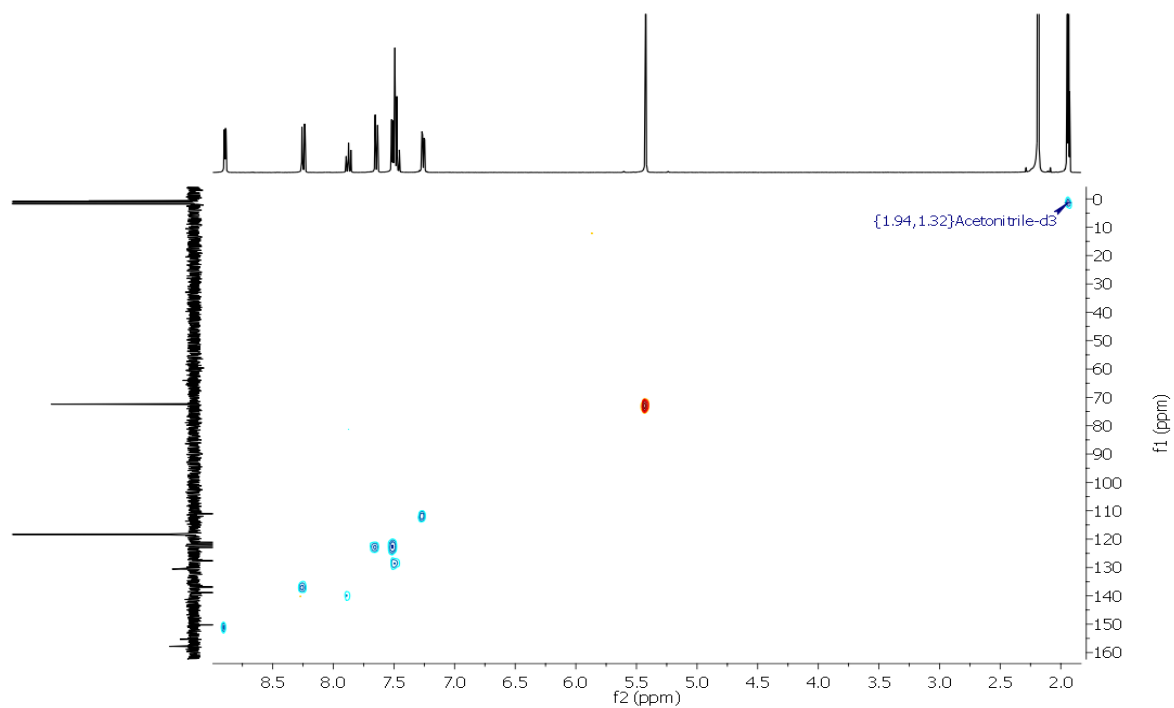
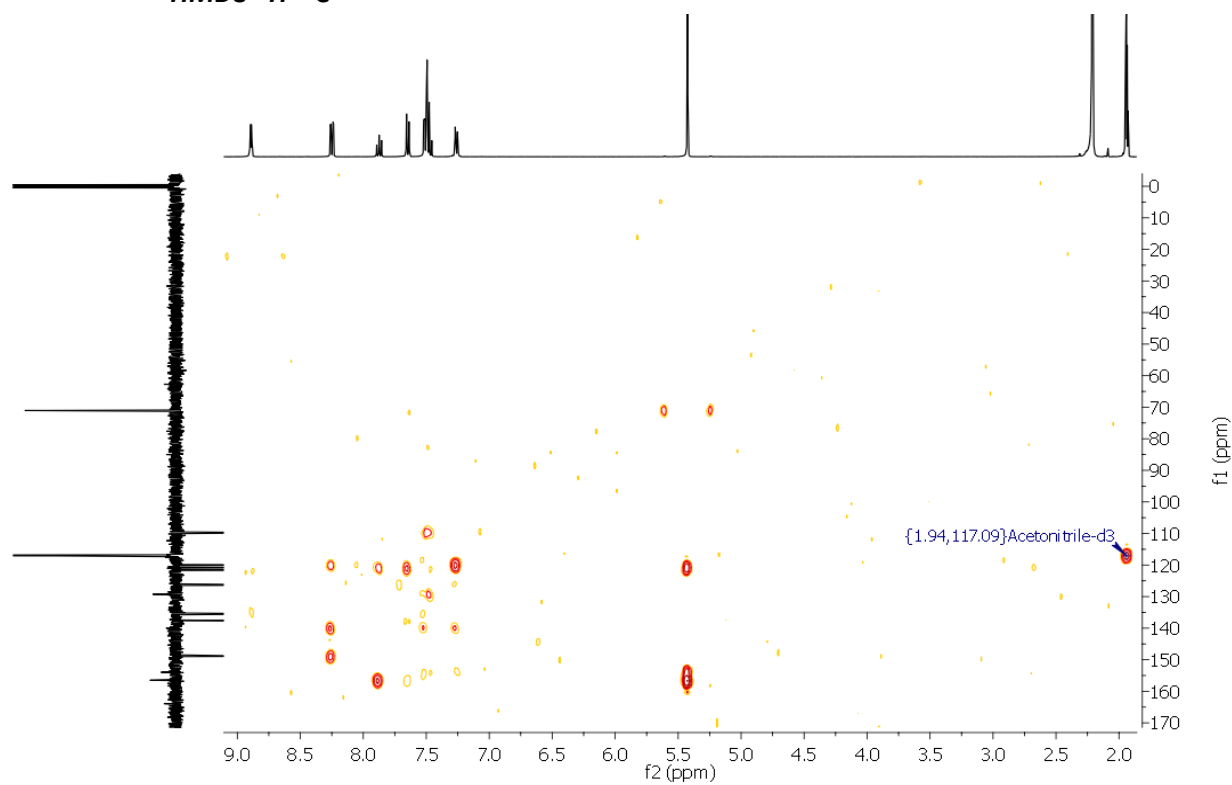


Figura A.42. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{LPQ}$ .

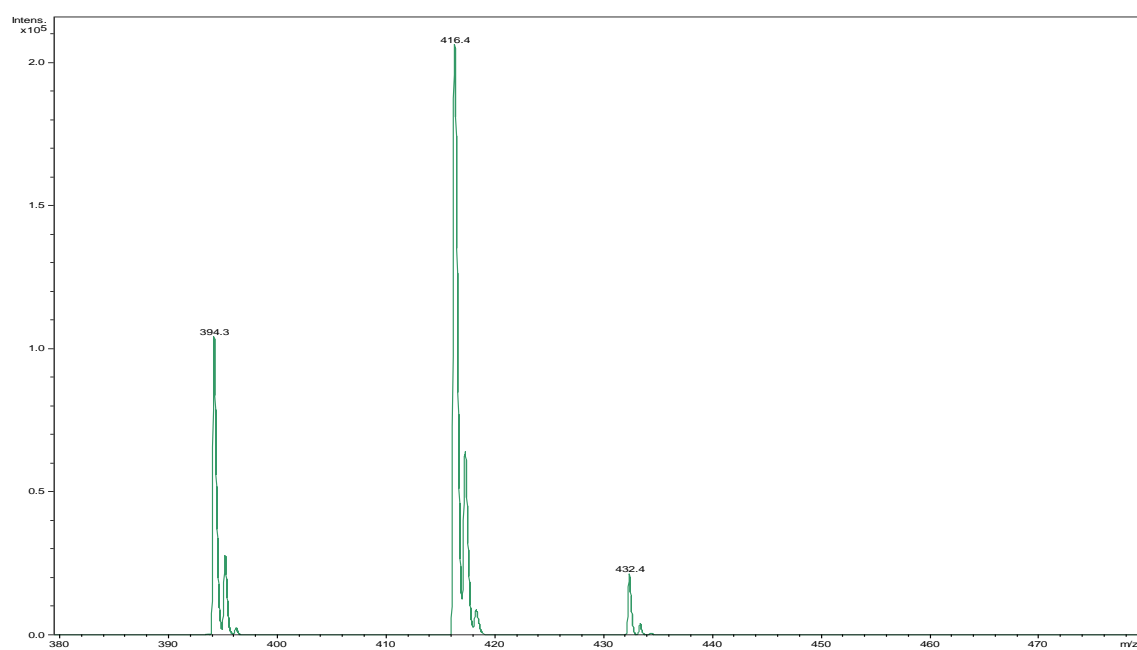


- **HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**



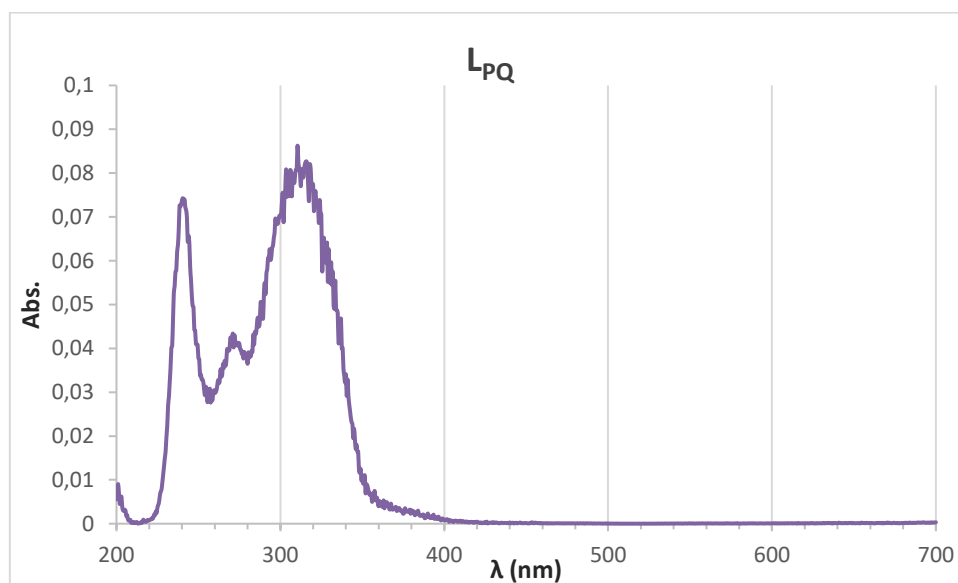
**Figura A.43.** Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{LPQ}$ .

- **EM (MALDI $^+$ /DCTB)**



**Figura A.44.** EM(MALDI $^+$ ) del ligando  $\text{LPQ}$ .

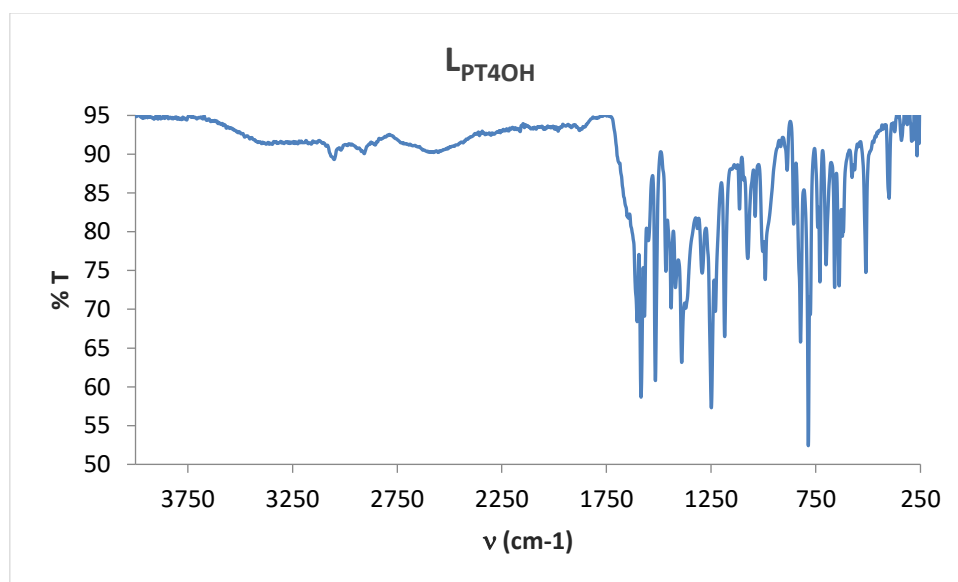
- **Espectro UV.**



**Figura A.45.** Espectro UV del ligando  $L_{PQ}$ .

2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina ( $L_{PT4OH}$ ).

- **Espectro IR.**



**Figura A.46.** Espectro IR del ligando  $L_{PT4OH}$ .

- RMN- $^1\text{H}$**

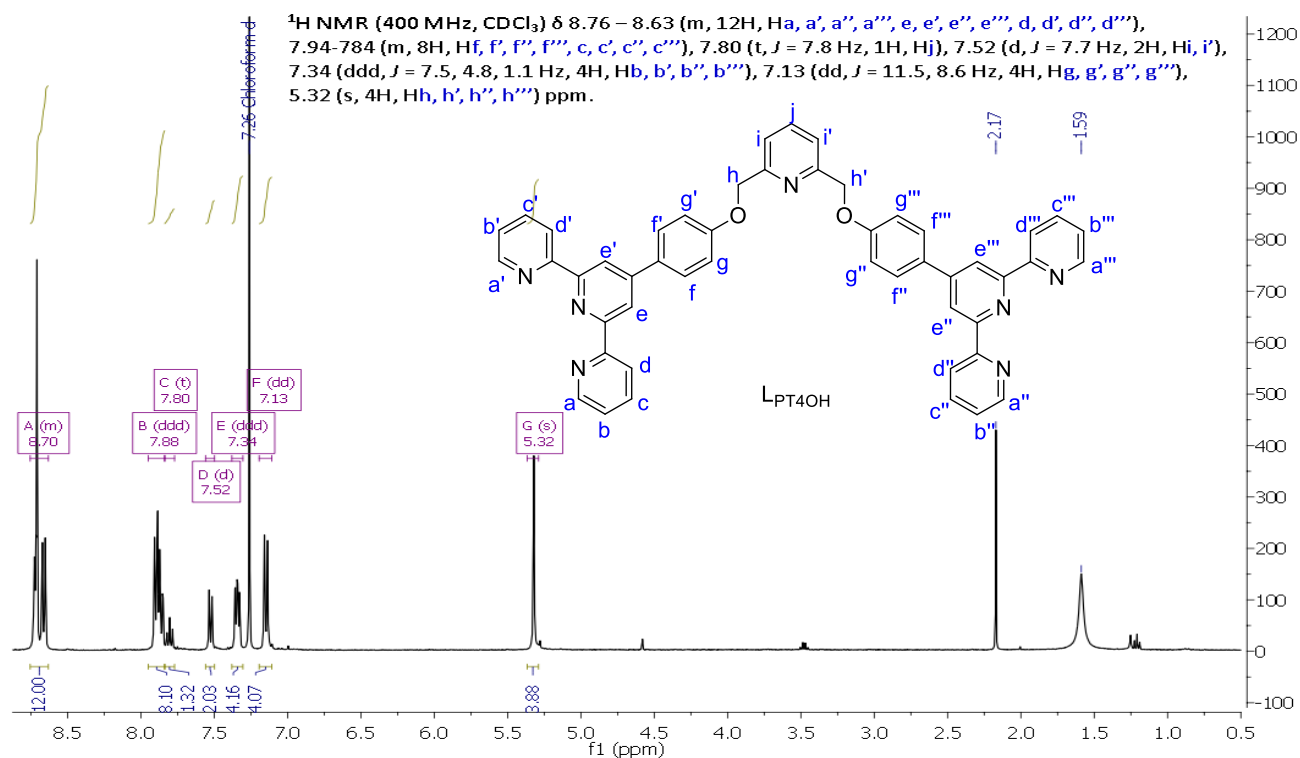


Figura A.47. Espectro RMN- $^1\text{H}$  del ligando  $\text{LPT4OH}$ .

- COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$**

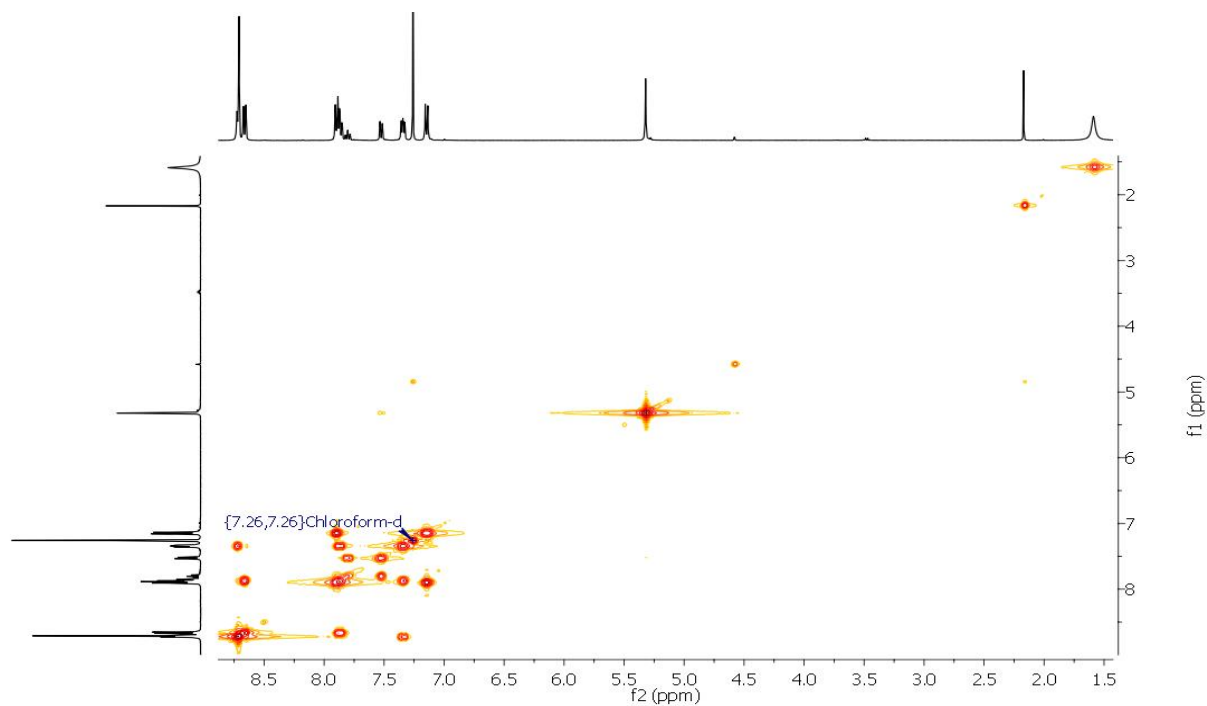


Figura A.48. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del ligando  $\text{LPT4OH}$ .

• **RMN- $^{13}\text{C}$ /APT**

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.42 (Co, o'), 156.79, 156.51, 156.01, 149.80 (Cm, m'), 149.26 (Ca, a', a'', a'''), 137.93 (Cj), 136.98 (Cc, c', c'', c'''), 131.27 (Cn, n'), 128.81 (Cf, f', f'', f'''), 123.90 (Cb, b', b'', b'''), 121.49 (Cd, d', d'', d'''), 120.53 (Ci, i'), 118.50 (Ce, e', e'', e'''), 115.41 (Cg, g', g'', g'''), 70.81 (Ch, h') ppm.

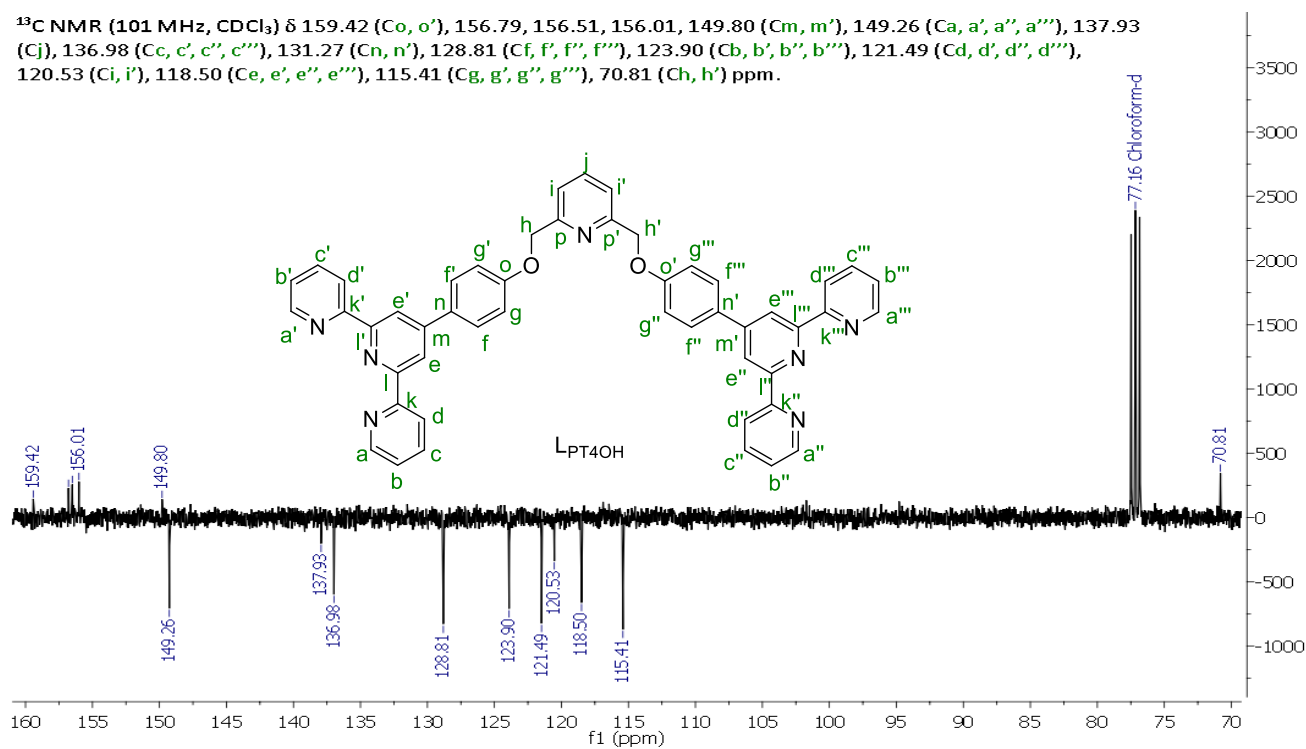


Figura A.49. Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  (APT) del ligando LPT4OH.

• **HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**

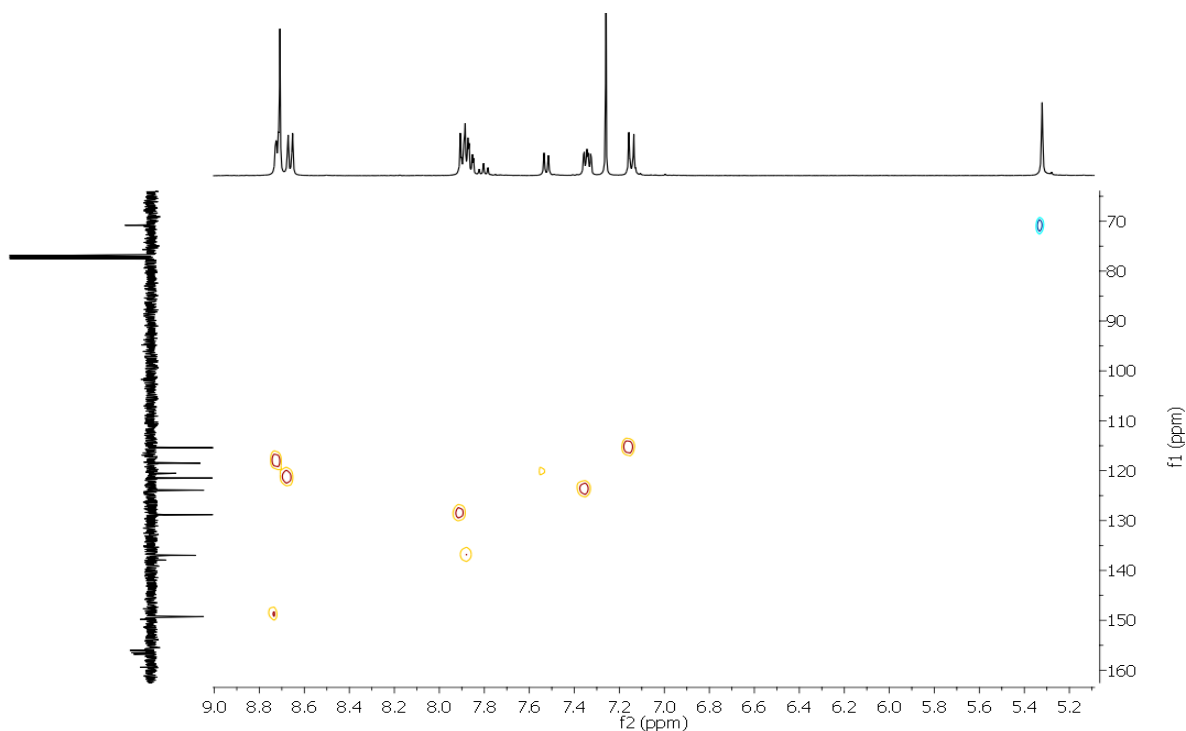
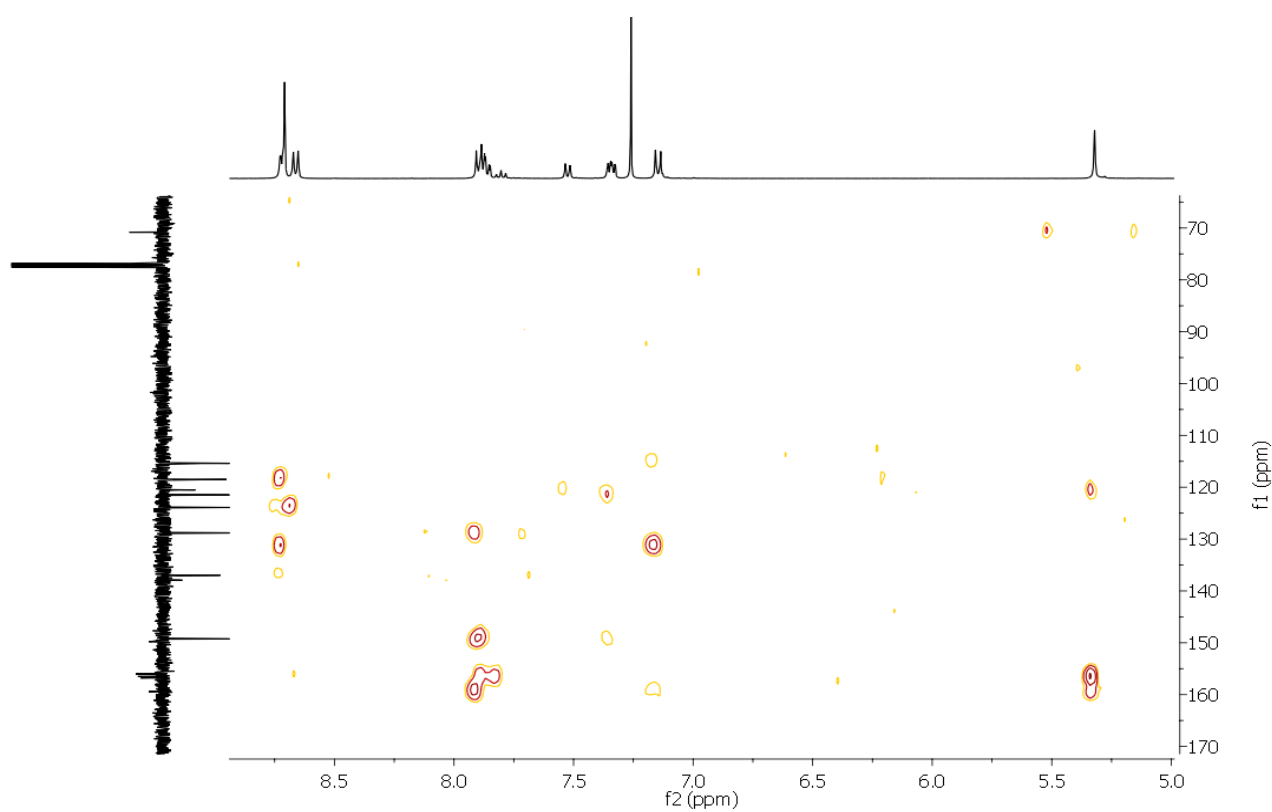


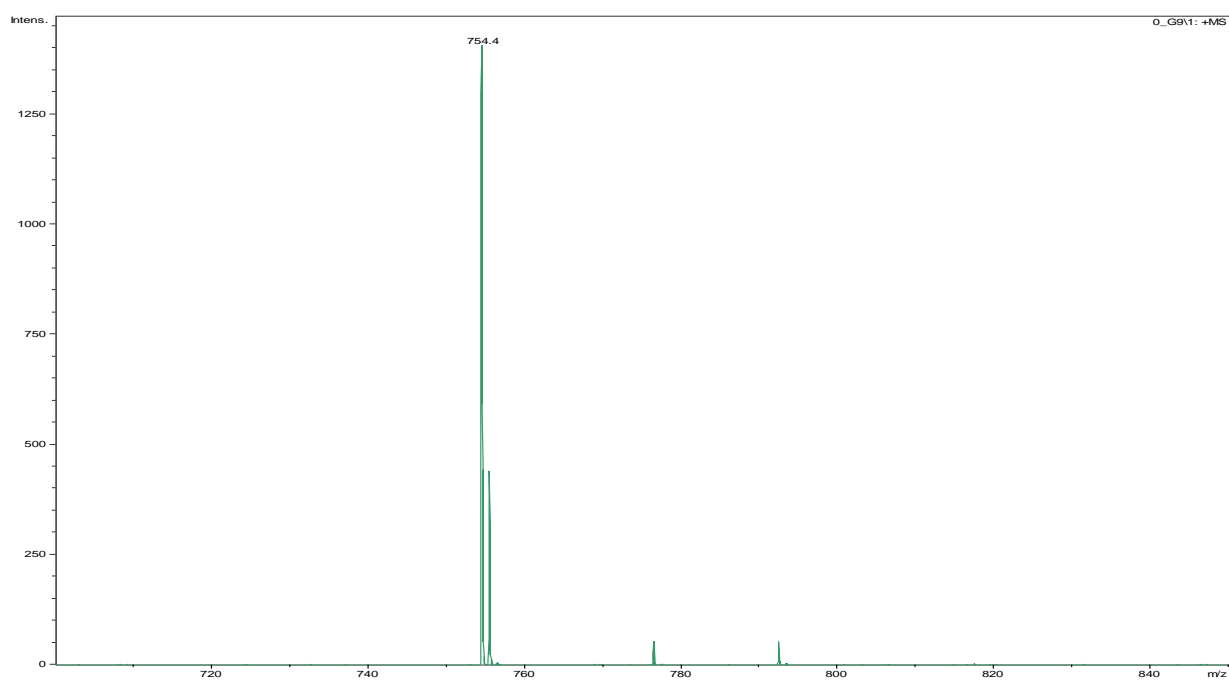
Figura A.50. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando LPT4OH.

- **HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**



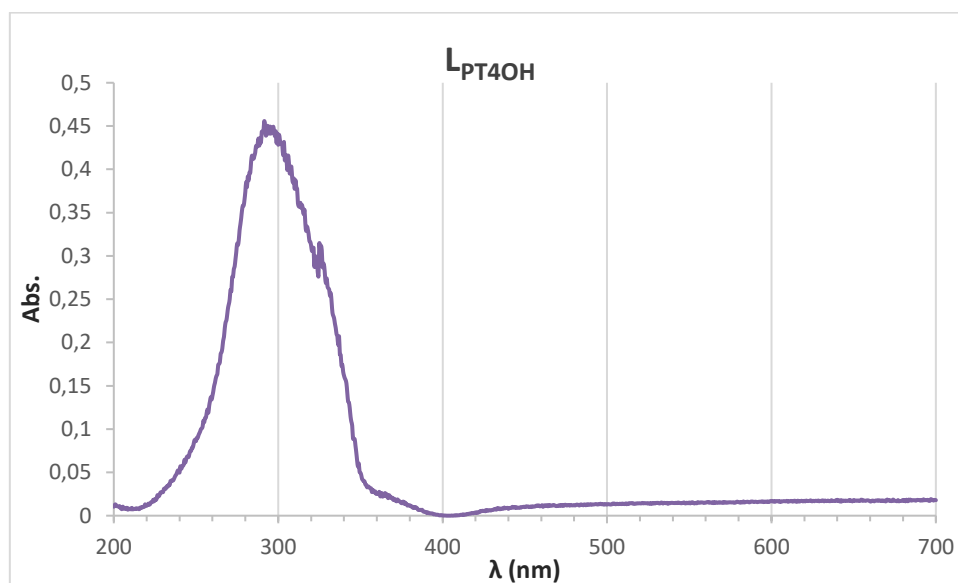
**Figura A.51.** Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando L<sub>PT4OH</sub>.

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.52.** EM(MALDI<sup>+</sup>) del ligando L<sub>PT4OH</sub>.

- **Espectro UV.**

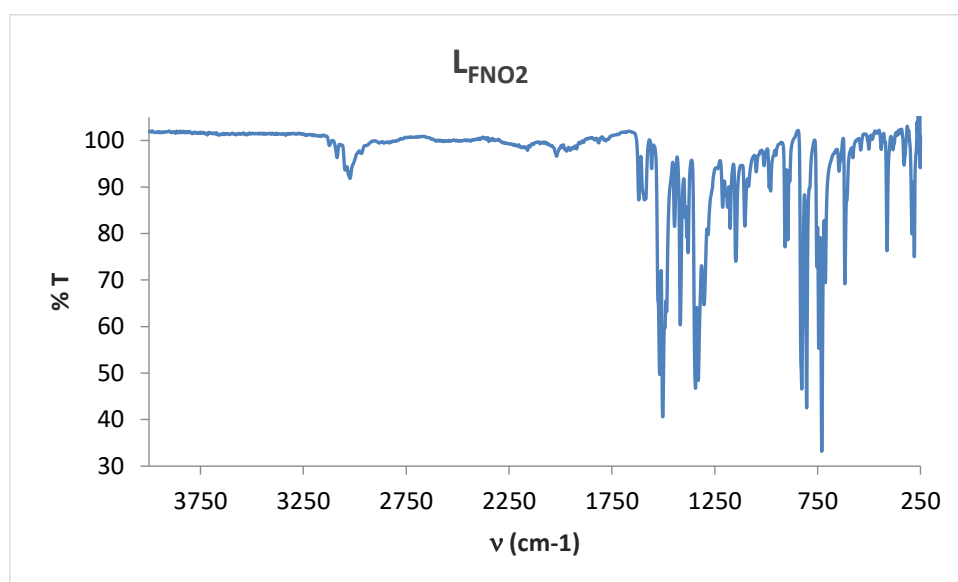


**Figura A.53.** Espectro UV del ligando  $L_{PT4OH}$ .

*Derivados de 1,10-fenantrolina.*

5-nitro-1,10-fenantrolina ( $L_{FNO2}$ ).

- **Espectro IR.**



**Figura A.54.** Espectro IR del ligando  $L_{FNO2}$ .

- **RMN- $^1\text{H}$**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$  9.29 (dd,  $J = 4.3, 1.8$  Hz, 1H, Ha), 9.24 (dd,  $J = 4.3, 1.6$  Hz, 1H, Hg), 9.04 (s, 1H, Hd), 8.89 (dd,  $J = 8.6, 1.6$  Hz, 1H, He), 8.78 (dd,  $J = 8.2, 1.7$  Hz, 1H, Hc), 8.05 – 7.87 (m, 2H, Hf, b) ppm.

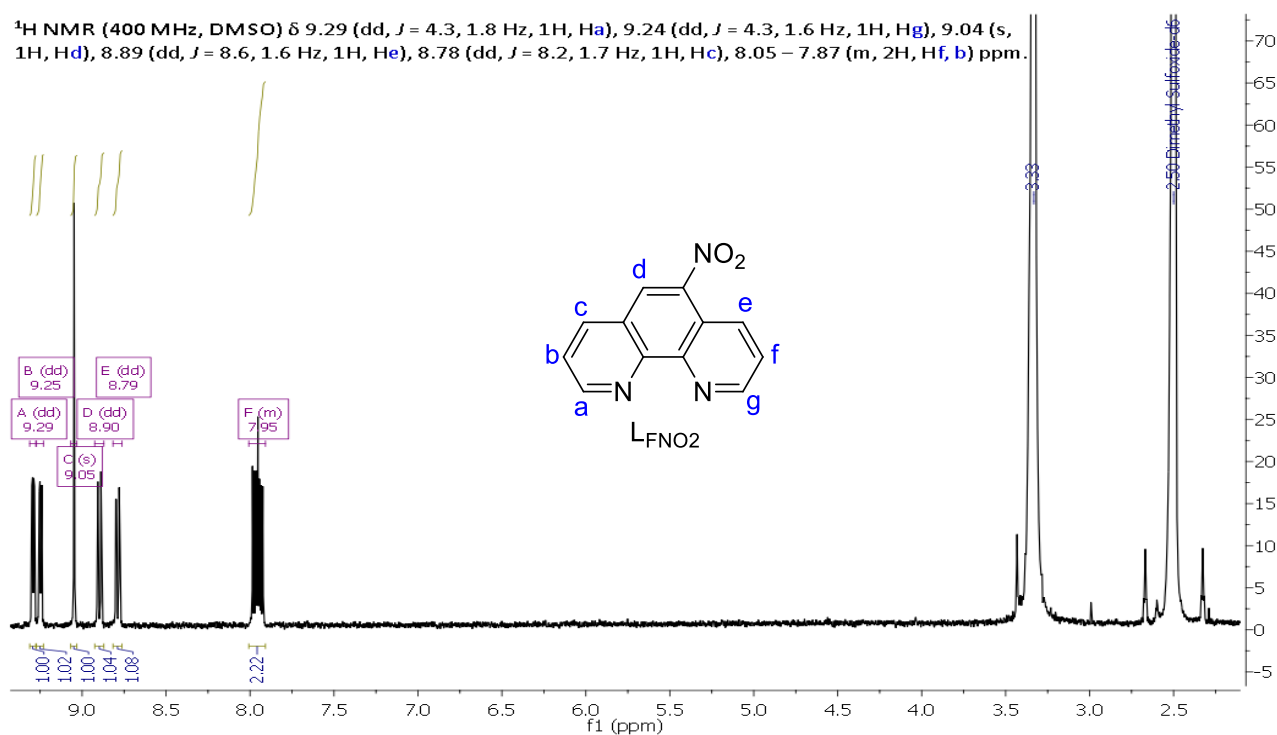


Figura A.55. Espectro RMN- $^1\text{H}$  del ligando LFNO2.

- **COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$**

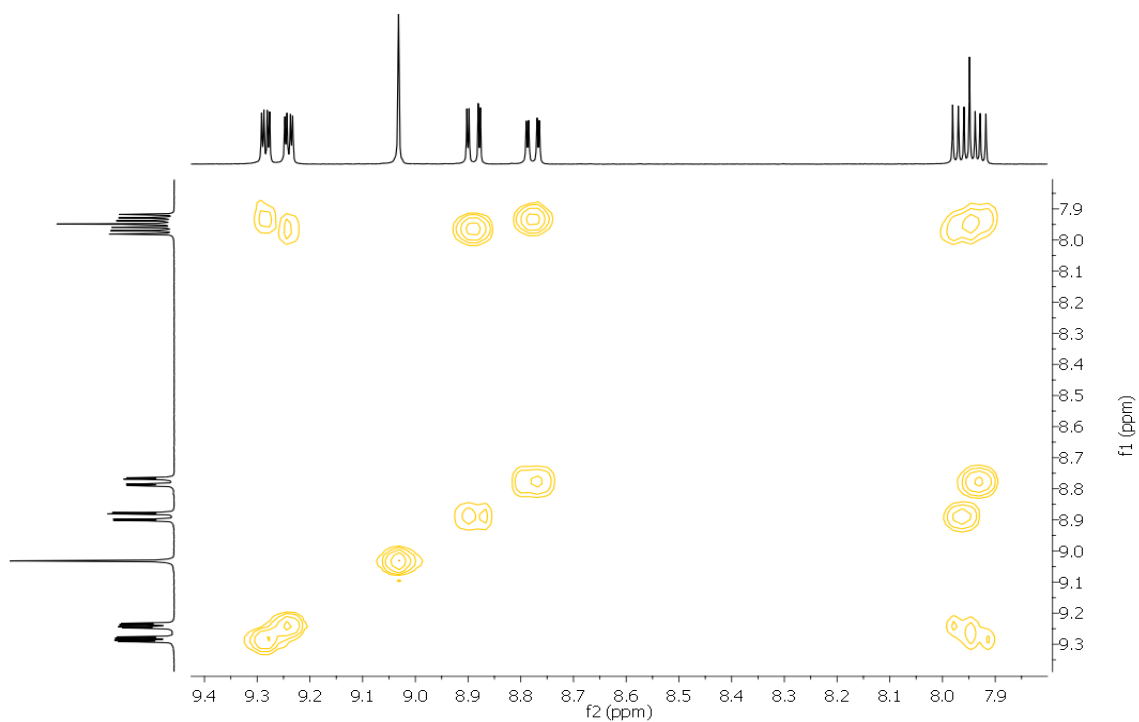


Figura A.56. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del ligando LFNO2.

• **RMN- $^{13}\text{C}$ /APT**

RMN- $^{13}\text{C}$  (101 MHz, DMSO):  $\delta$  153.40 (Ca), 151.23 (Cg), 146.86 (Ci), 145.50 (Ch), 138.51 (Cc), 132.15 (Ce), 126.01 (Cd), 125.61 (Cj), 124.60, 124.52, 120.41 (Cl) ppm.

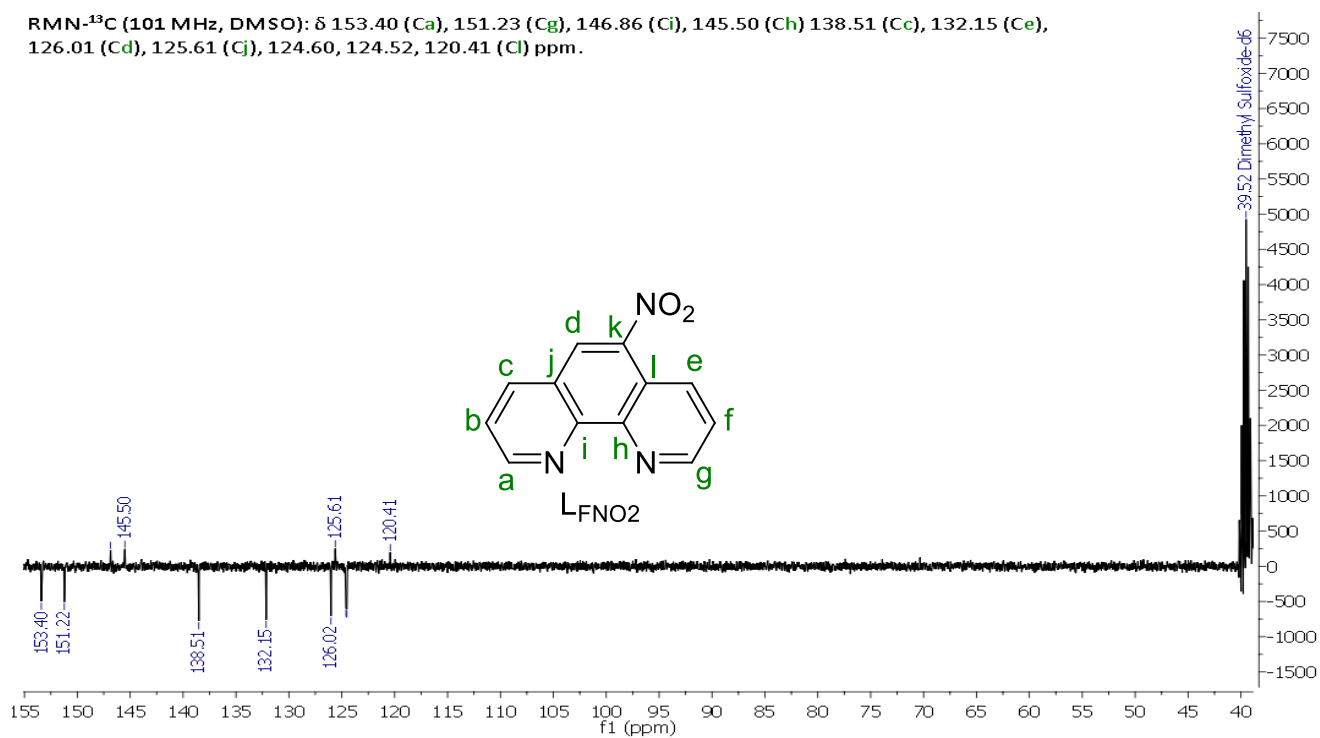


Figura A.57. Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  (APT) del ligando  $\text{L}_{\text{FNO}_2}$ .

• **HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**

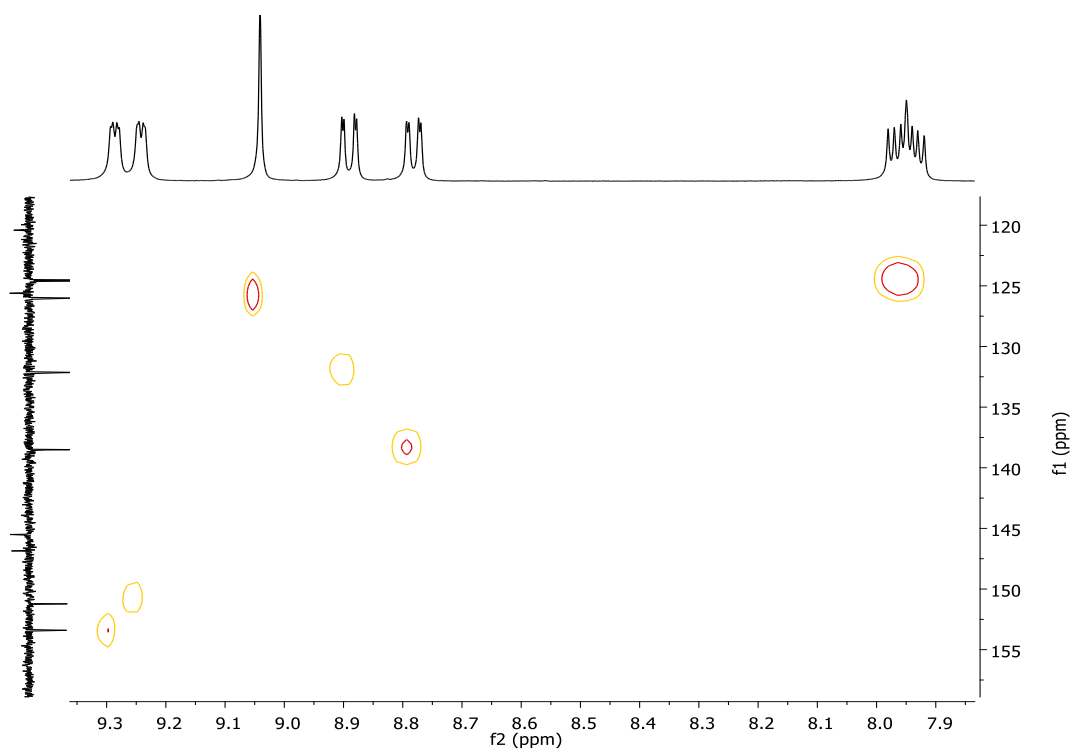


Figura A.58. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{L}_{\text{FNO}_2}$ .



- **HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**

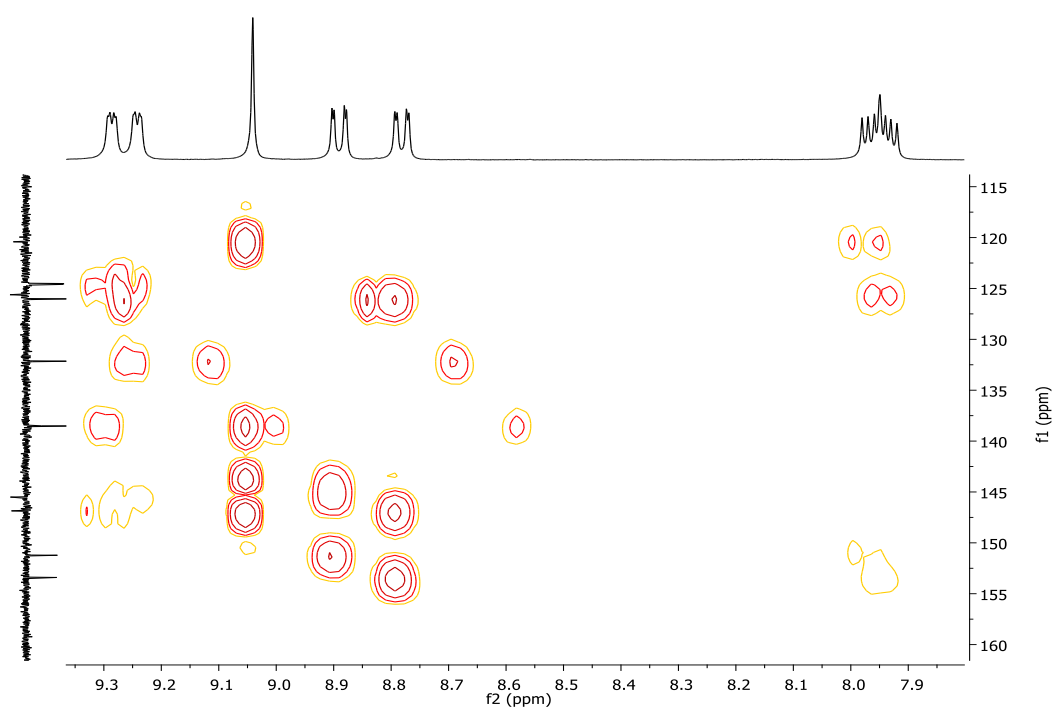


Figura A.59. Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{LFNO}_2$ .

- **EM (MALDI $^+$ /DCTB)**

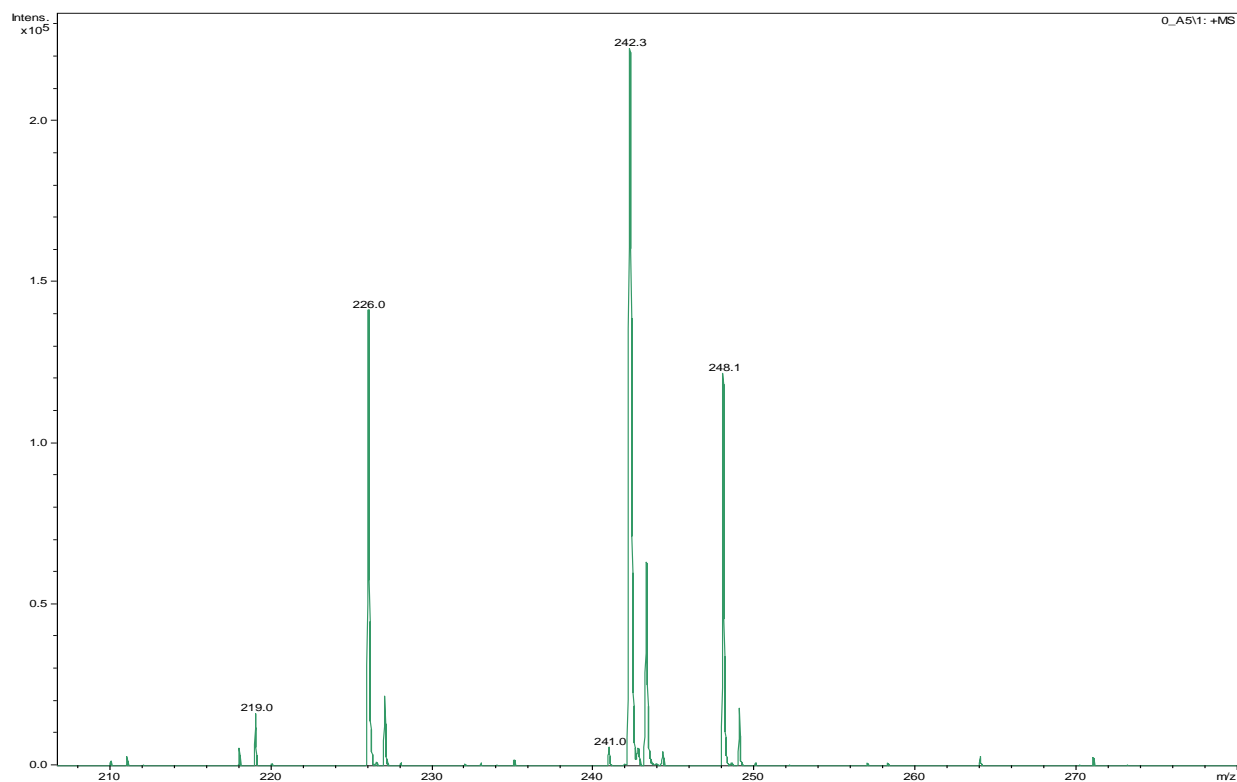
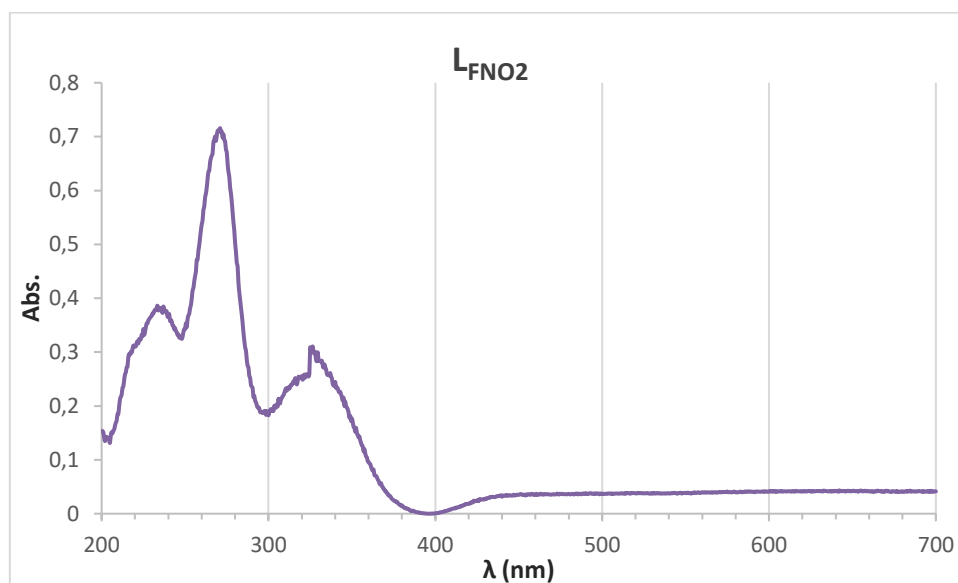


Figura A.60. EM(MALDI $^+$ ) del ligando  $\text{LFNO}_2$ .

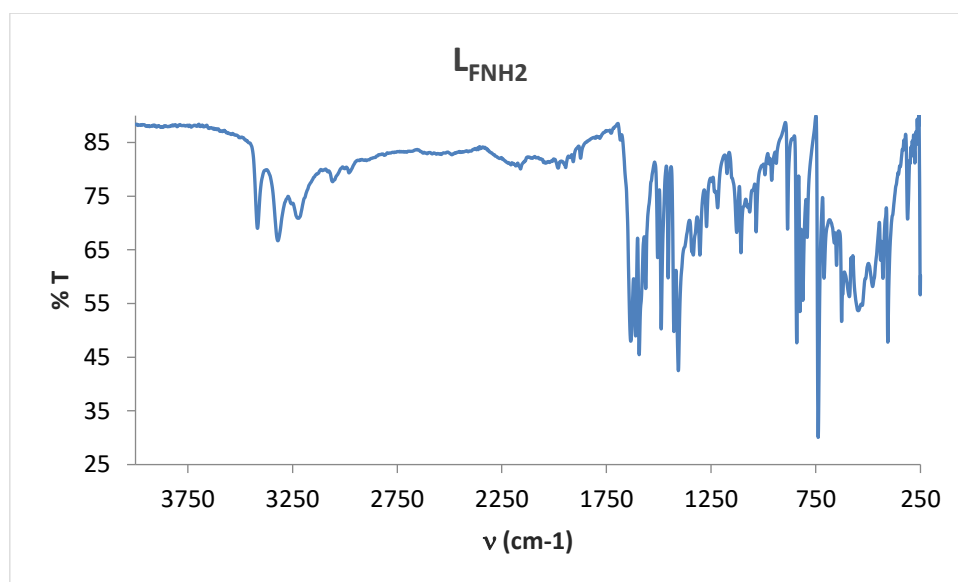
- **Espectro UV.**



**Figura A.61.** Espectro UV del ligando  $L_{FNO2}$ .

5-amino-1,10-fenantrolina ( $L_{FNH2}$ ).

- **Espectro IR.**



**Figura A.62.** Espectro IR del ligando  $L_{FNH2}$ .

- **RMN- $^1\text{H}$**

RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO):  $\delta$  9.05 (dd, 4.28, 1.64 Hz, 1H, Hg), 8.67 (m, 2H, Ha, e), 8.03 (dd, 8.12, 1.67 Hz, 1H, Hc), 7.74 (dd, 8.10, 4.27 Hz, 1H, Hf), 7.51 (dd, 8.54, 4.27 Hz, 1H, Hb), 6.86 (s, 1H, Hd), 6.13 (s, 2H, Hh) ppm.

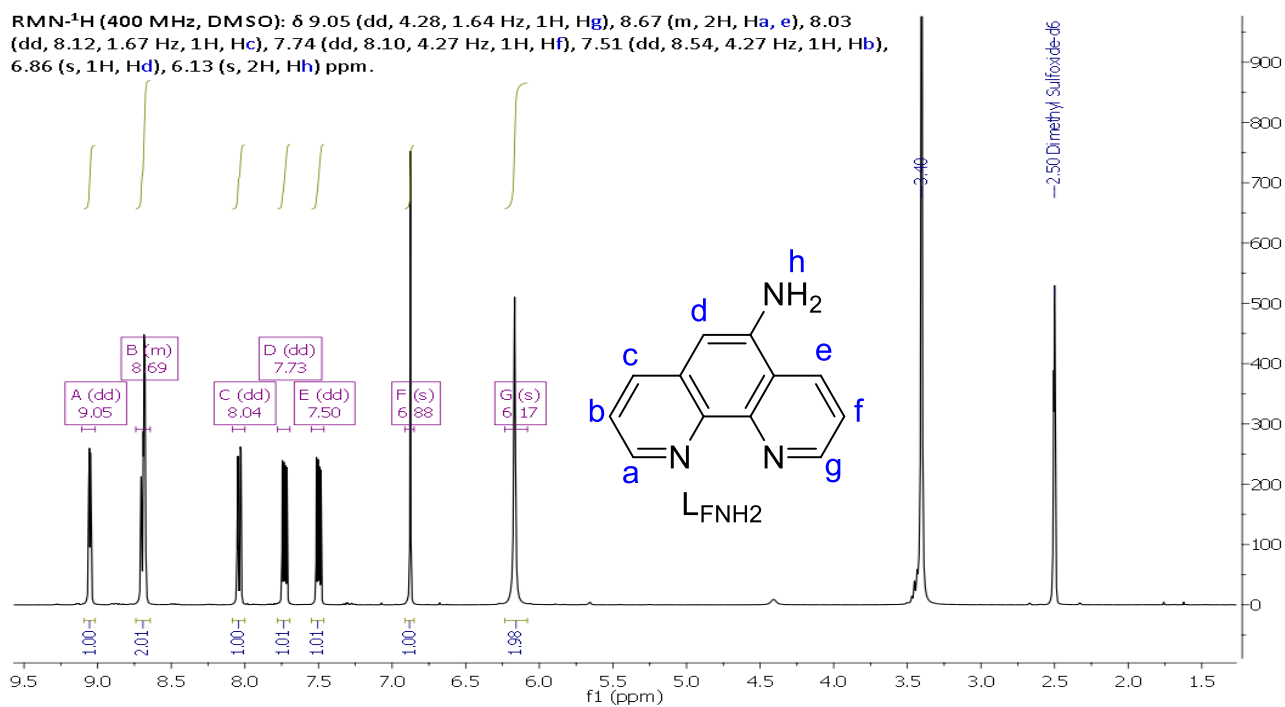


Figura A.63. Espectro RMN- $^1\text{H}$  del ligando  $\text{LFNH}_2$ .

- **COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$**

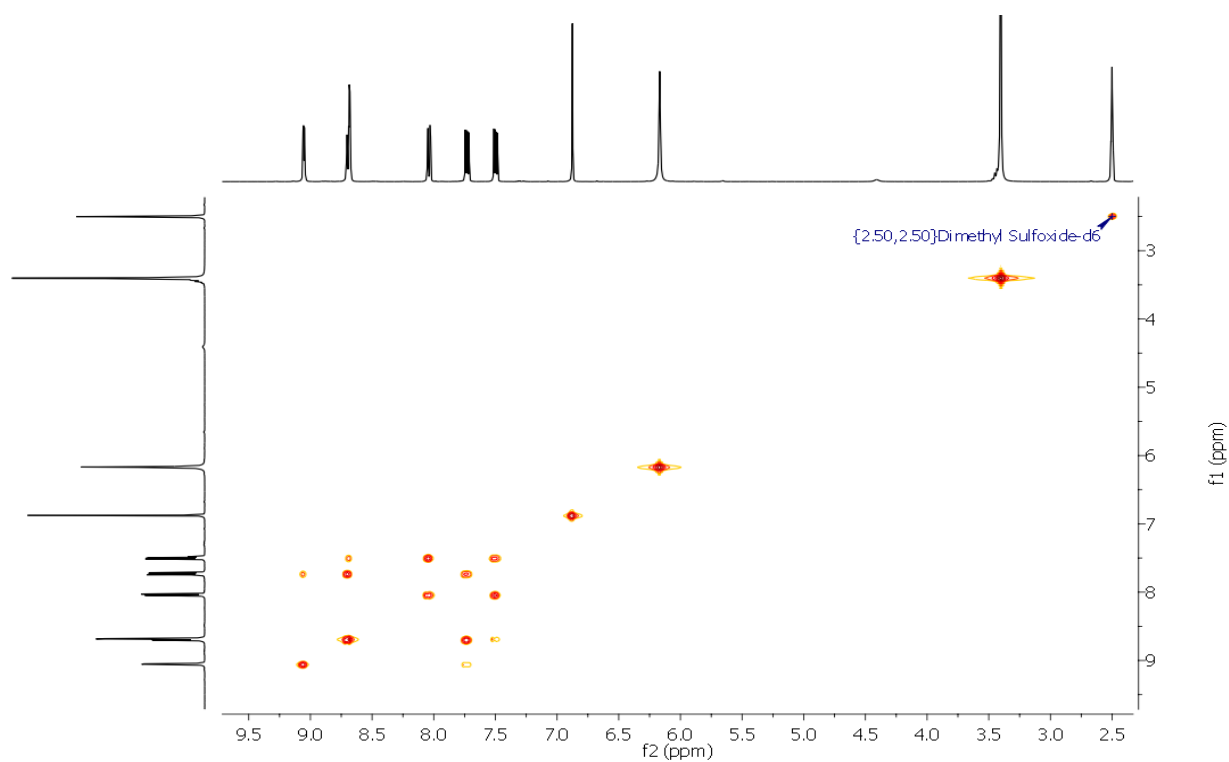


Figura A.64. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del ligando  $\text{LFNH}_2$ .

• **RMN- $^{13}\text{C}$ /APT**

RMN- $^{13}\text{C}$  (101 MHz, DMSO)  $\delta$  149.37 (Cg), 146.21 (Ci), 144.84 (Ca), 142.72 (Cl), 140.54 (Cj), 132.74 (Cc), 130.86 (Ce), 130.60 (Ck), 123.22 (Cb), 122.09 (Cf), 121.86 (Cm), 101.81 (Cd) ppm.

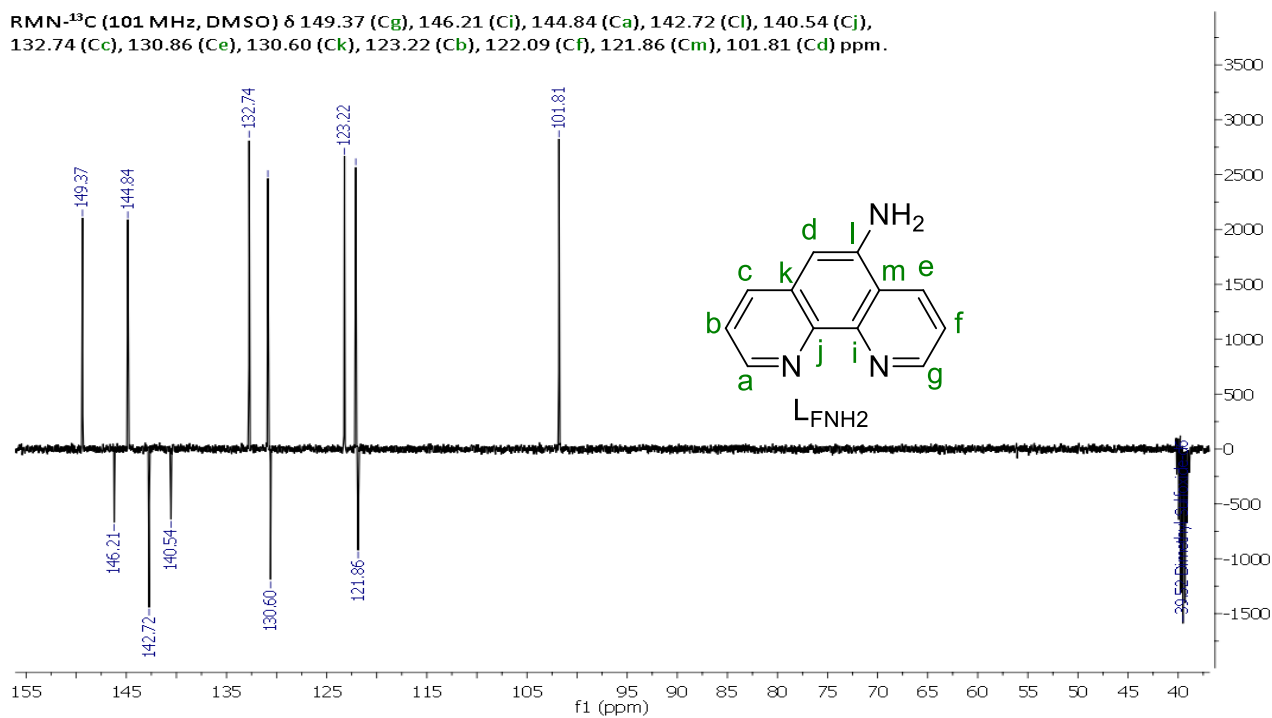


Figura A.65. Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{LFNH}_2$ .

• **HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**

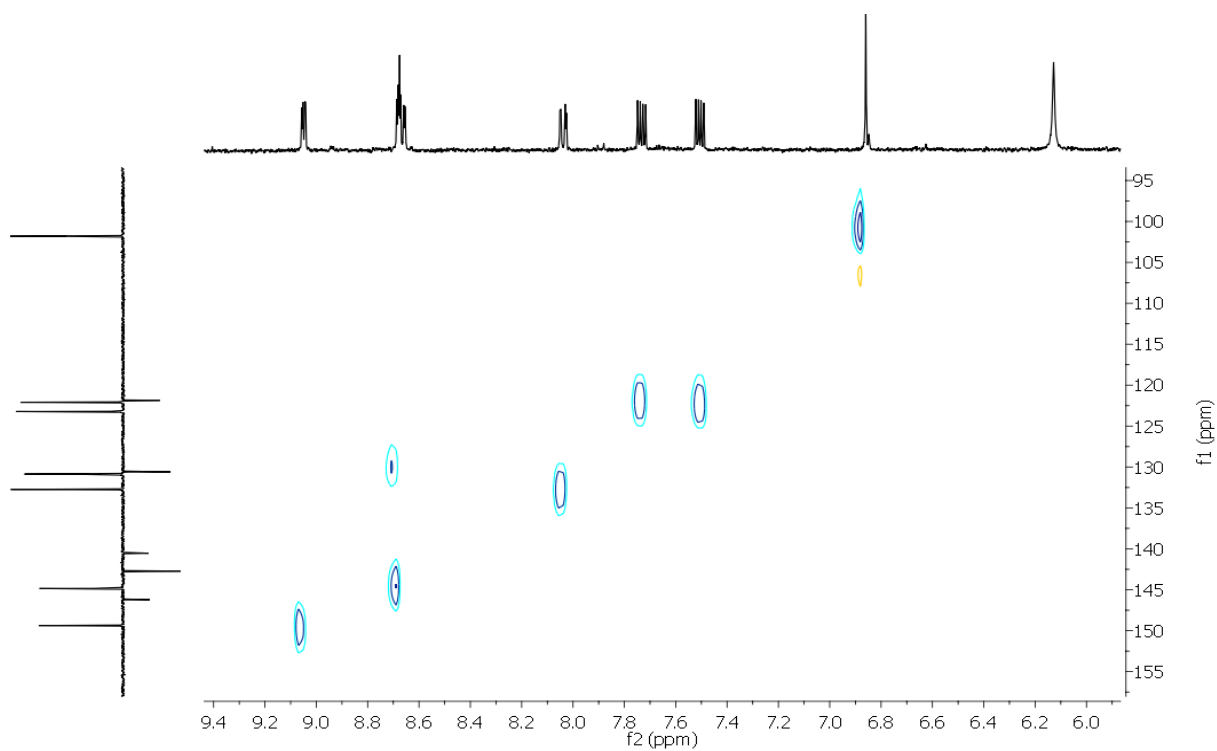
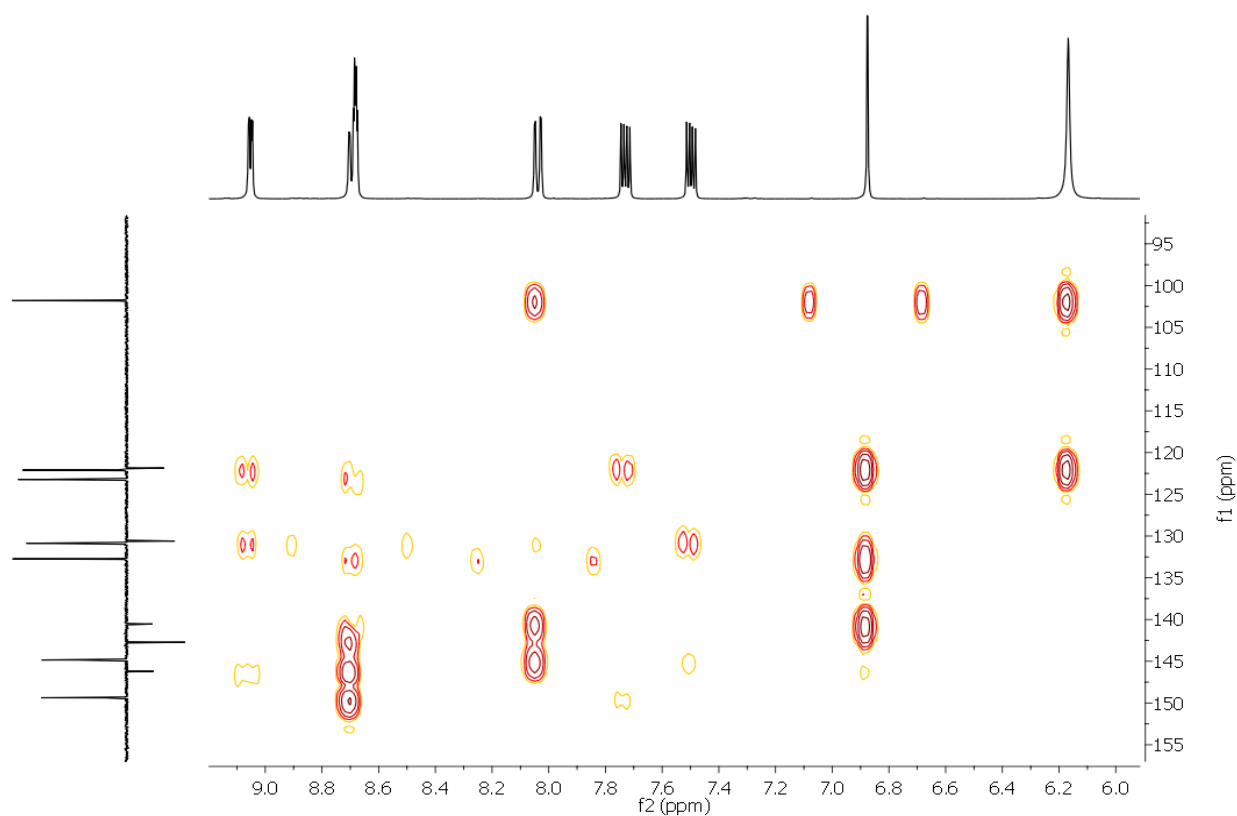


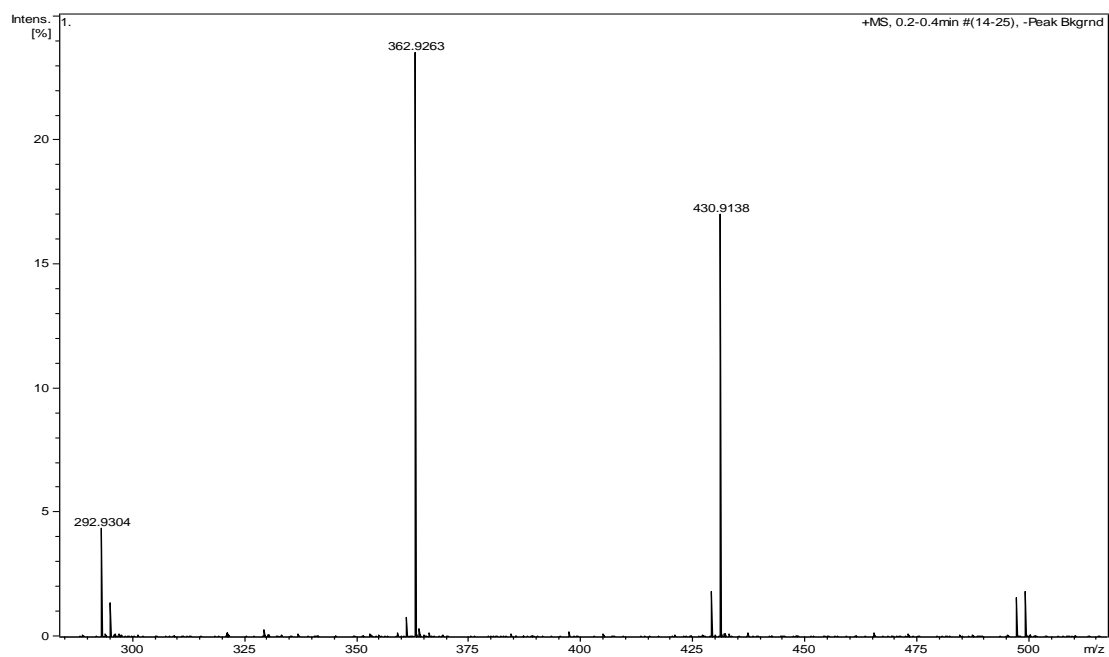
Figura A.66. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{LFNH}_2$ .

- **HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**



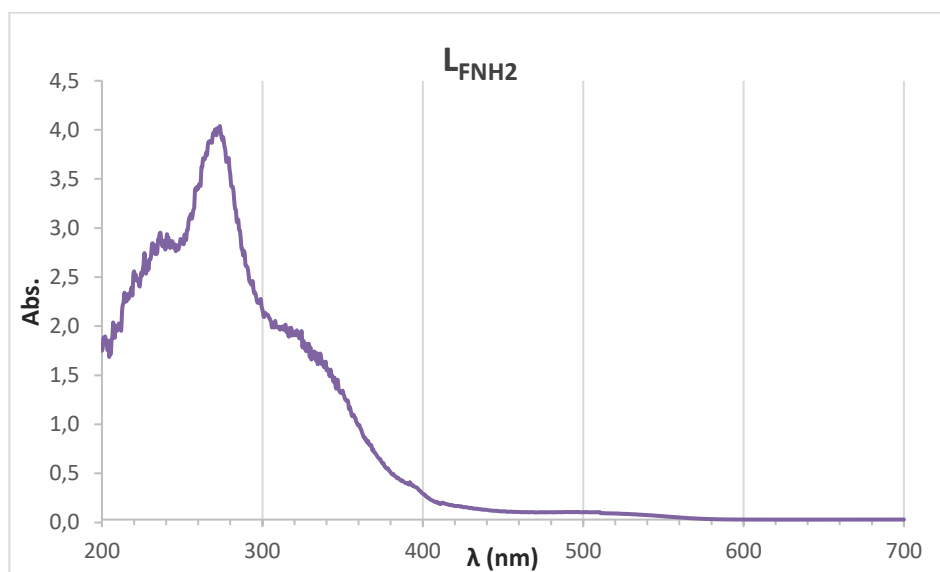
**Figura A.67.** Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del ligando  $\text{LFNH}_2$ .

- **EM (HR ESI/EtOH)**



**Figura A.68.** EM(HR ESI) del ligando  $\text{LFNH}_2$ .

- **Espectro UV.**



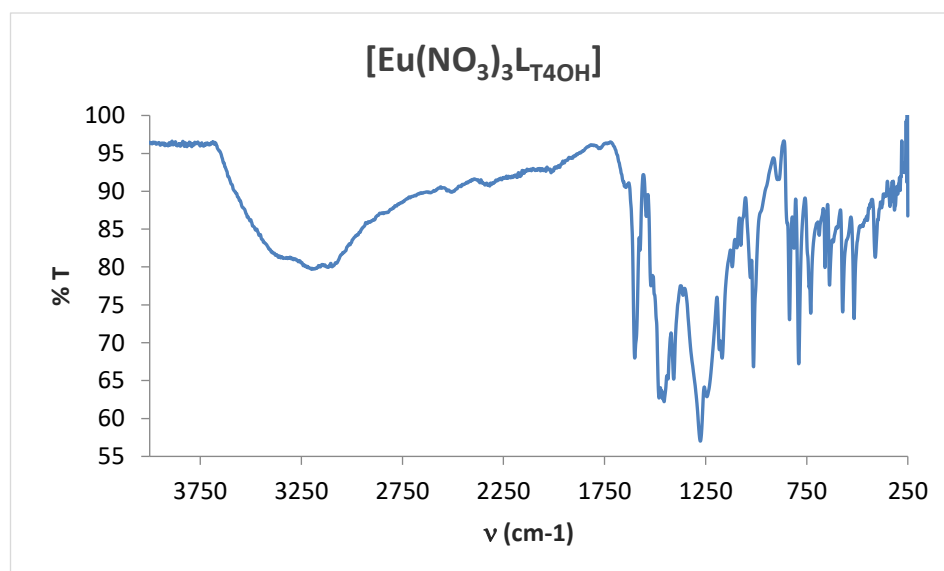
**Figura A.69.** Espectro UV del ligando  $L_{FNH2}$ .

## **Complejos metálicos.**

### ***Derivados de $L_{T4OH}$ .***

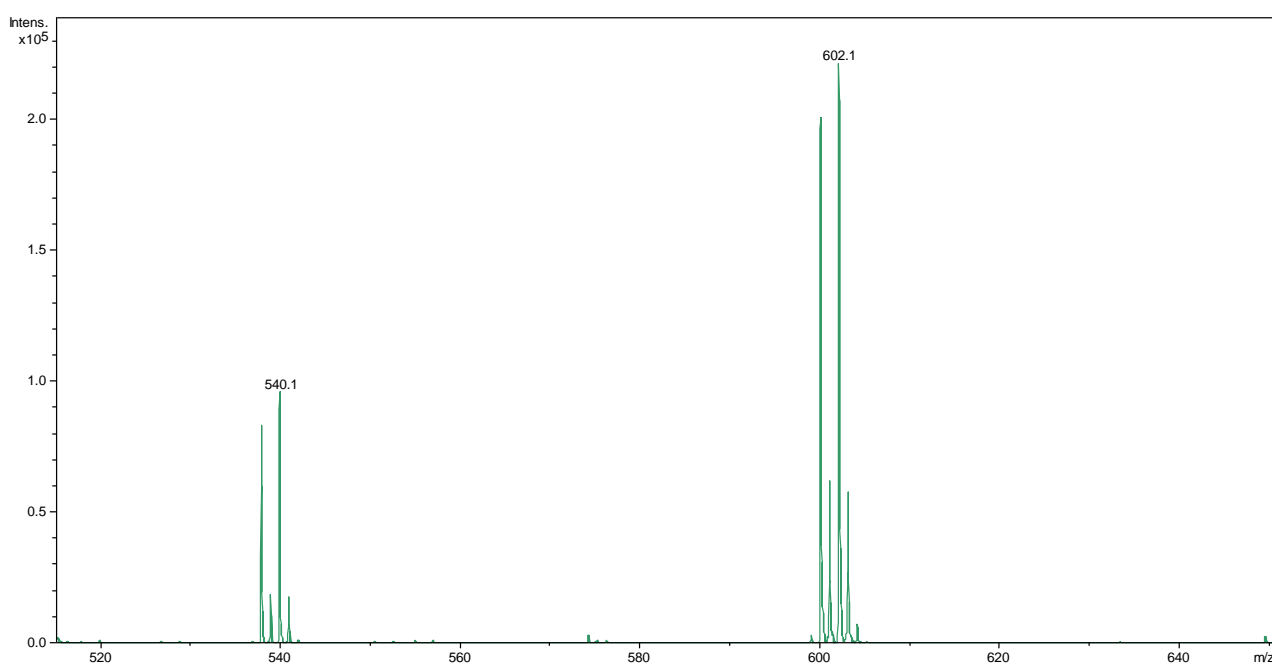
$[Eu(NO_3)_3(4'-(4\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})] ([Eu(NO_3)_3L_{T4OH}])$ .

- **Espectro IR.**



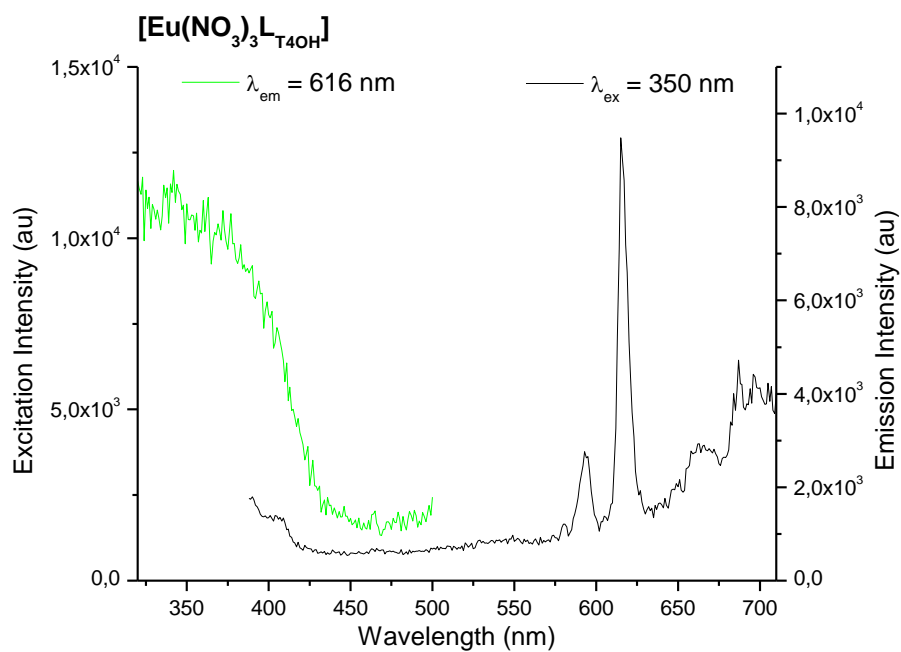
**Figura A.70.** Espectro IR del complejo  $[Eu(NO_3)_3L_{T4OH}]$ .

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.71.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del complejo  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{4\text{OH}}]$ .

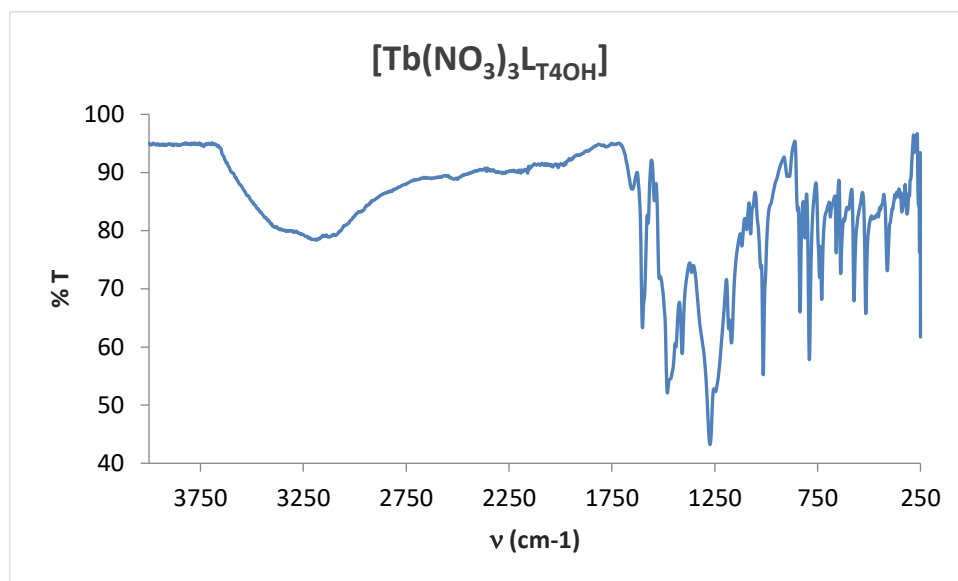
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.72.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_{4\text{OH}}]$  a temperatura ambiente (RT) y en estado sólido.

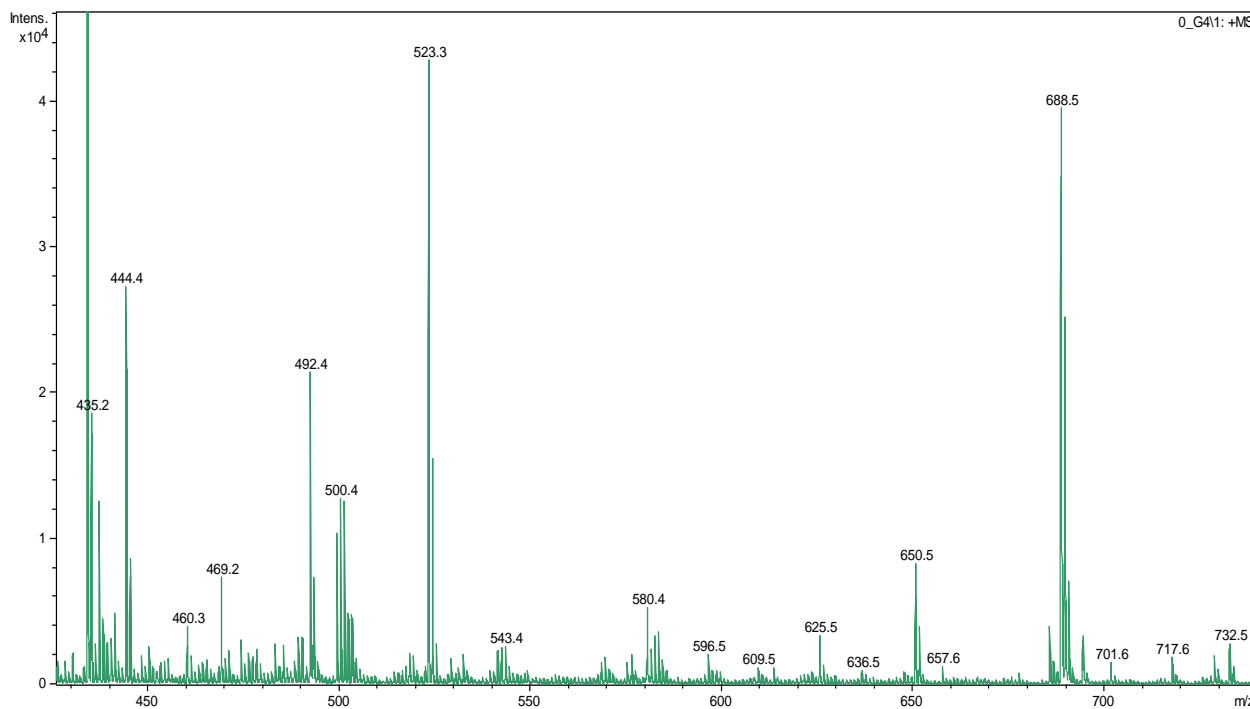
[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>]).

- **Espectro IR.**



**Figura A.73.** Espectro IR del complejo [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

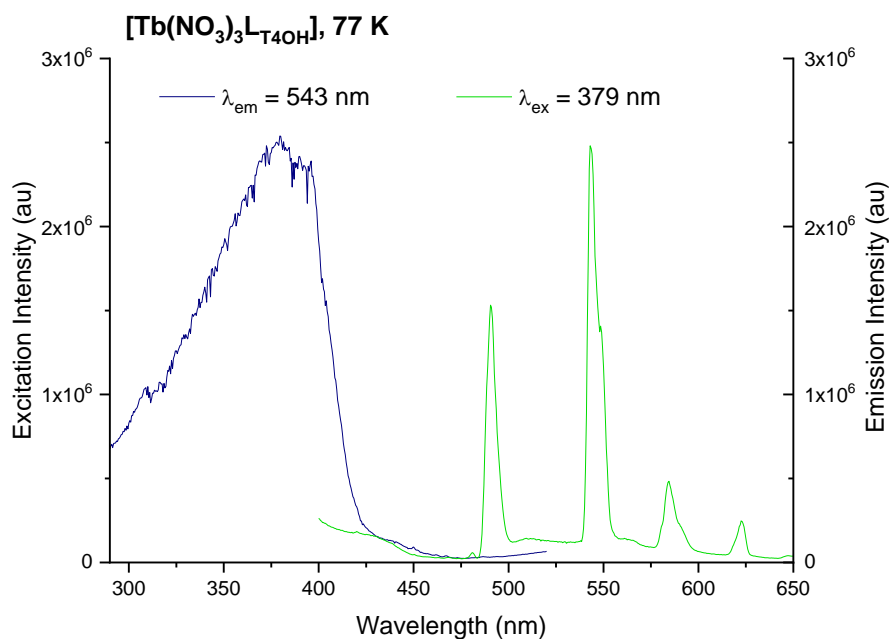
- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.74.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del complejo [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].



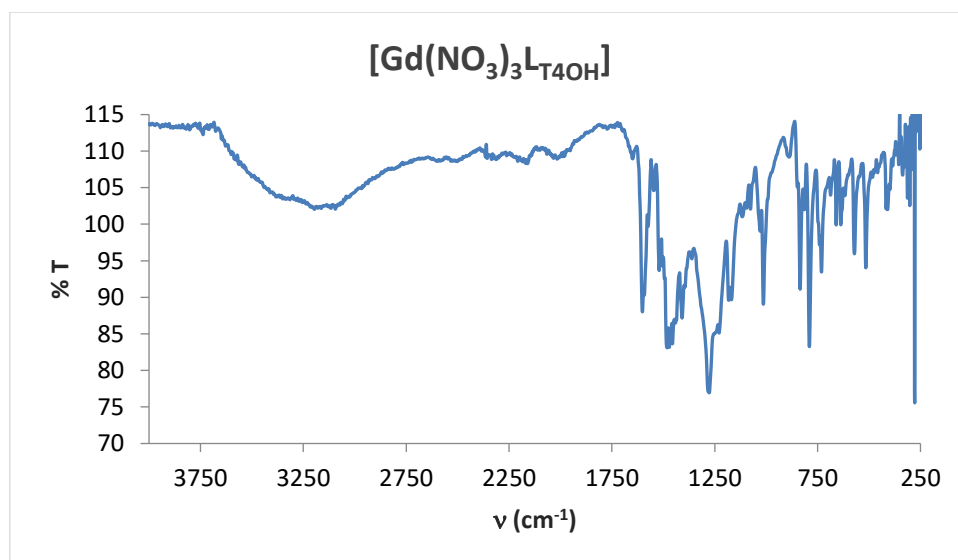
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.75.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  a baja temperatura (77 K) y en estado sólido. No se observa emisión a temperatura ambiente.

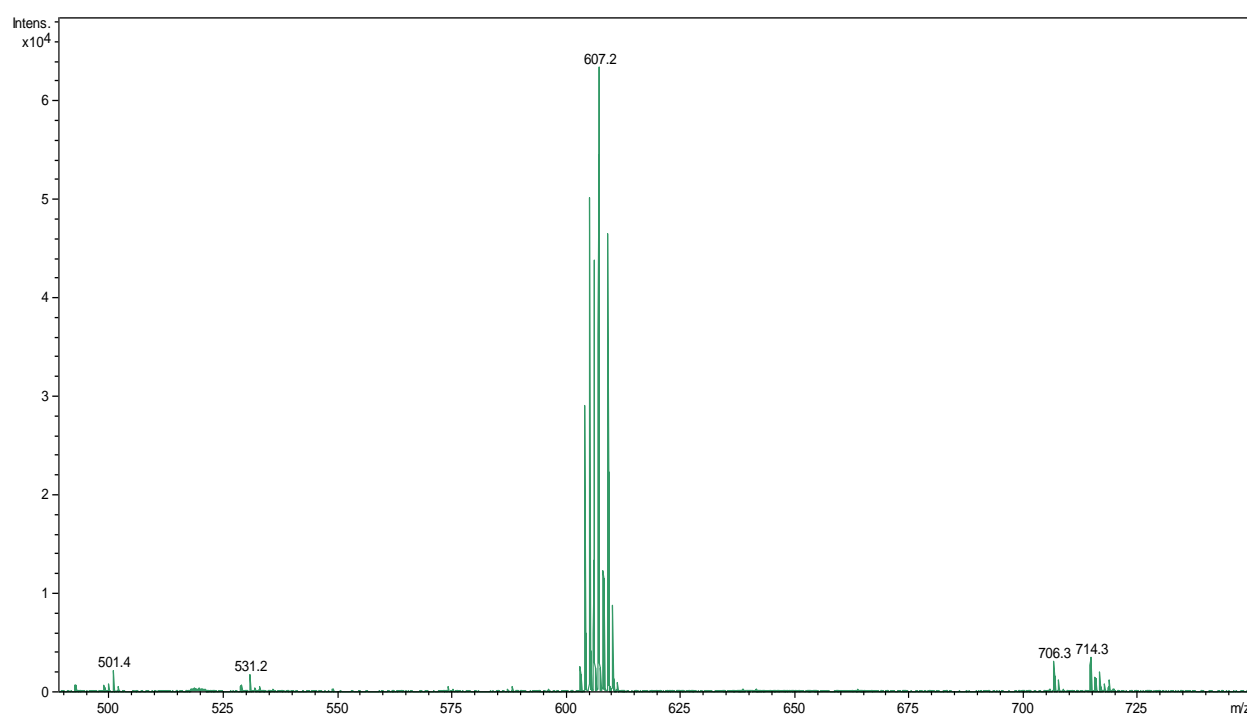
$[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(4'-(4\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$  ( $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$ ).

- **Espectro IR.**



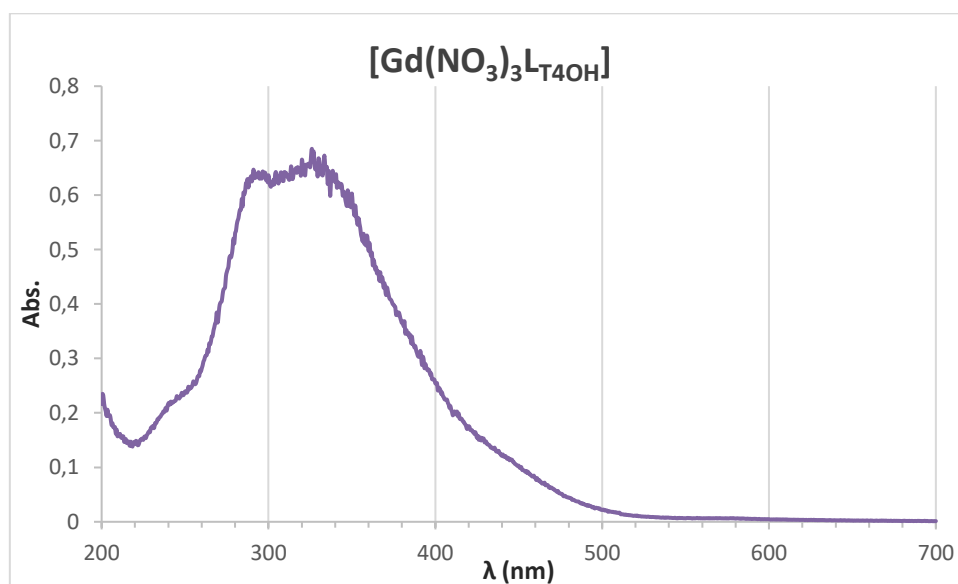
**Figura A.76.** Espectro IR del complejo  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$ .

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



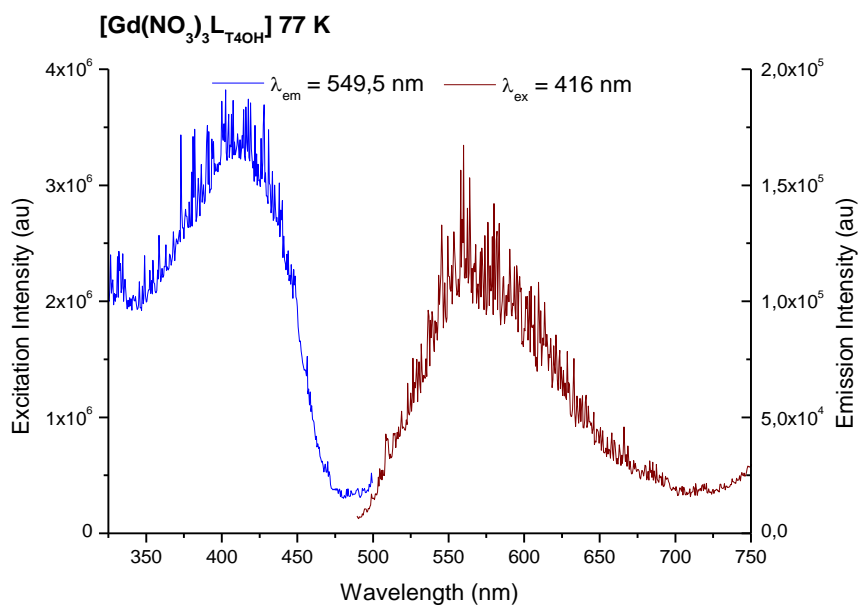
**Figura A.77.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del complejo [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

- **Espectro UV.**



**Figura A.78.** Espectro UV del complejo [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

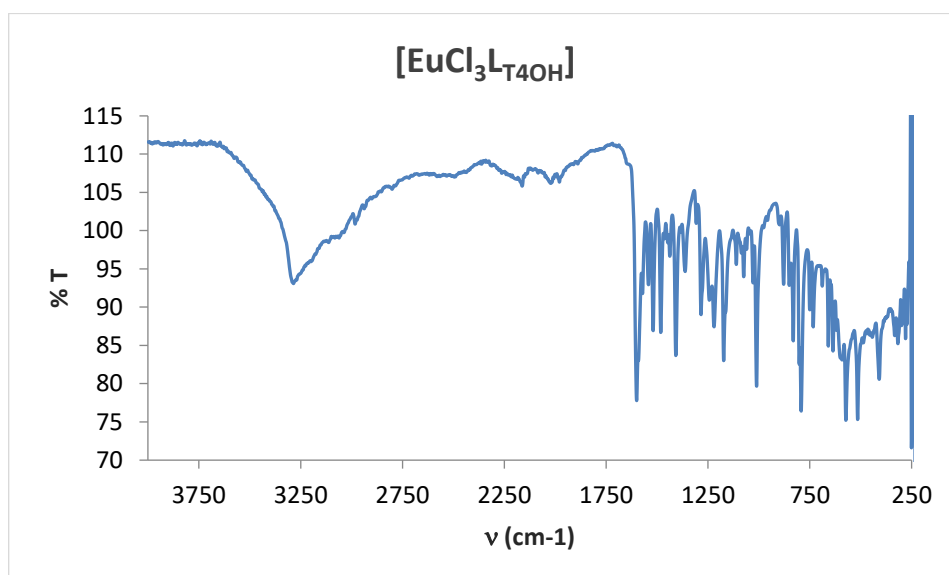
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.79.** Espectro de excitación y emisión de [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>] a baja temperatura (77 K) y en estado sólido. No se observa nada a temperatura ambiente.

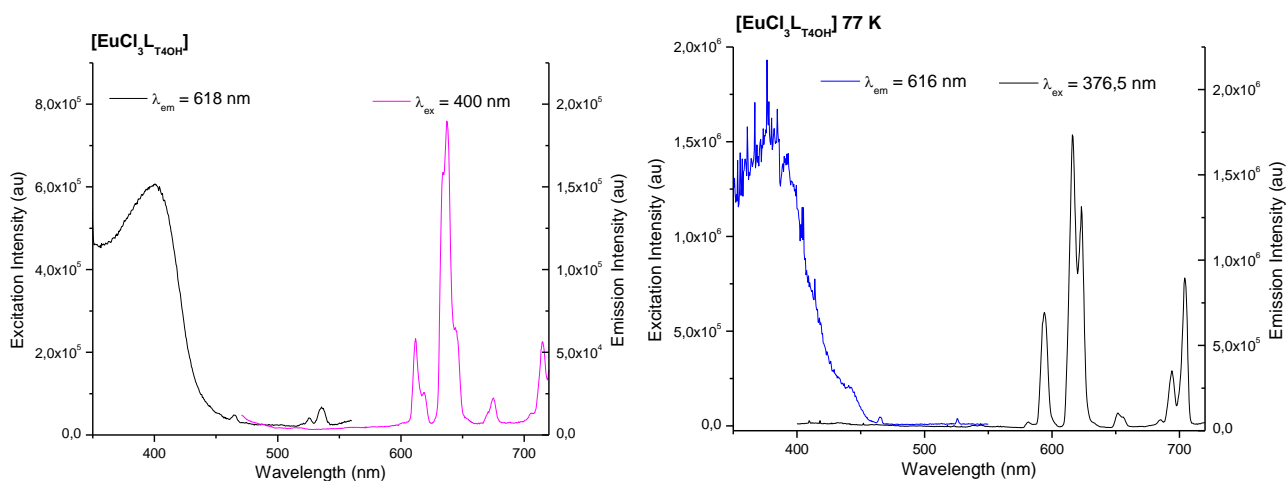
[EuCl<sub>3</sub>(4'-(4-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>]).

- **Espectro IR.**



**Figura A.80.** Espectro IR del complejo [EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

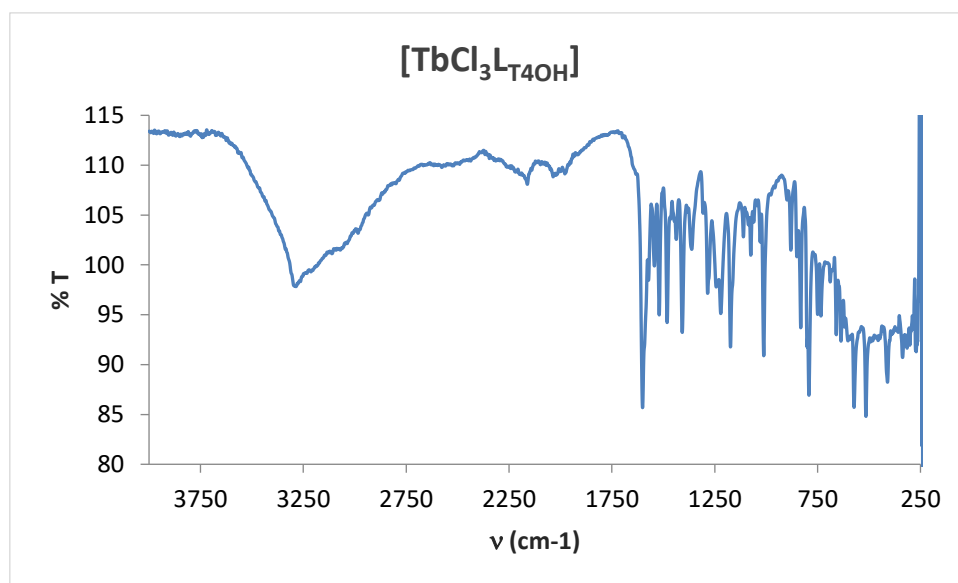
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.81.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$  en estado sólido, gráfico de la izquierda a temperatura ambiente (RT) y el de la derecha a baja temperatura (77 K).

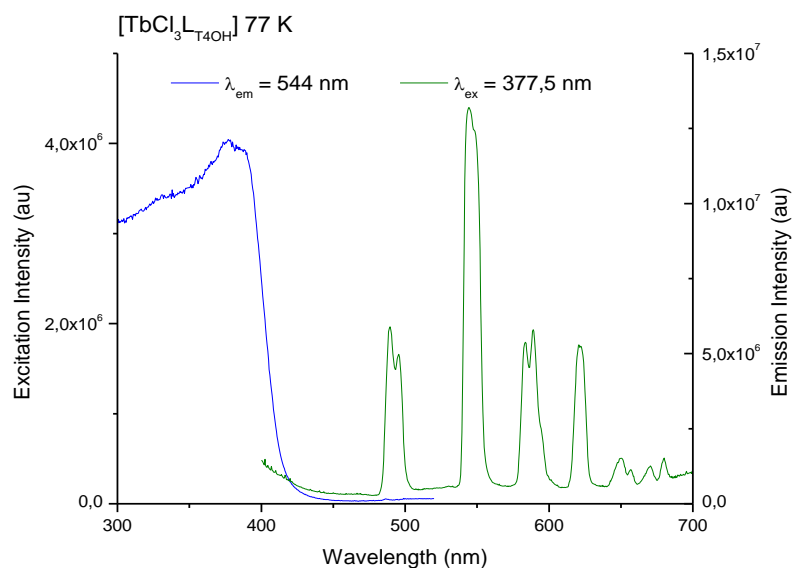
$[\text{TbCl}_3(4'-(4\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$  ( $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$ ).

- **Espectro IR.**



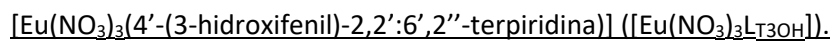
**Figura A.82.** Espectro IR del complejo  $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$ .

- **Espectro de excitación y emisión.**

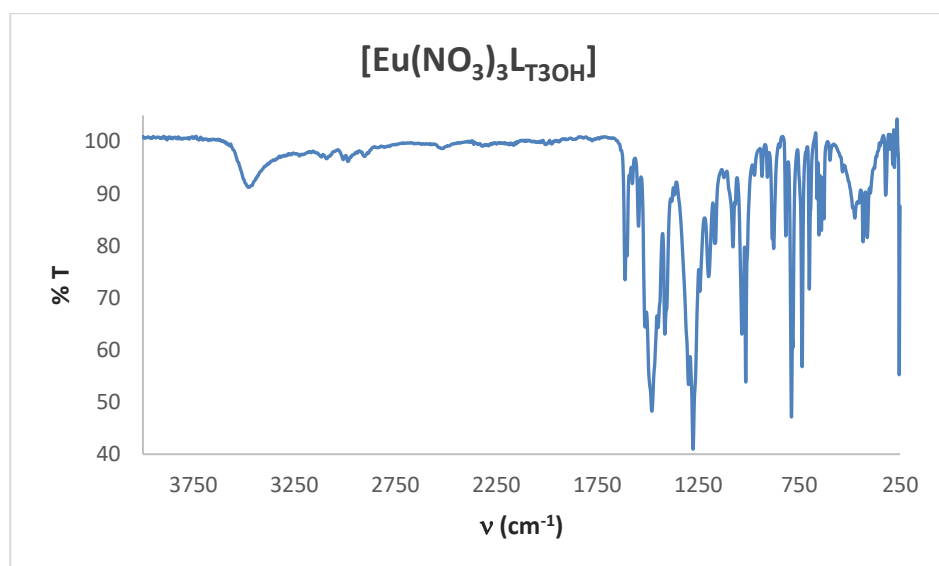


**Figura A.83.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T4OH}}]$ , estado sólido y baja temperatura (77 K). A temperatura ambiente no se observa emisión.

**Derivados de  $\text{L}_{\text{T3OH}}$ .**

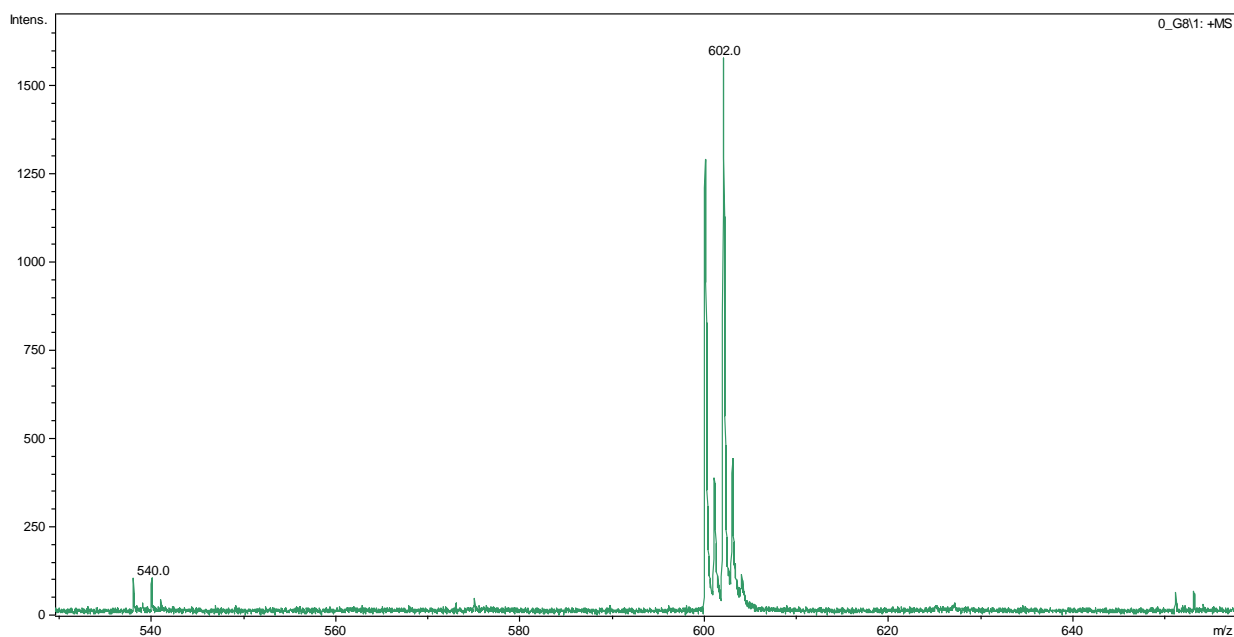


- **Espectro IR.**



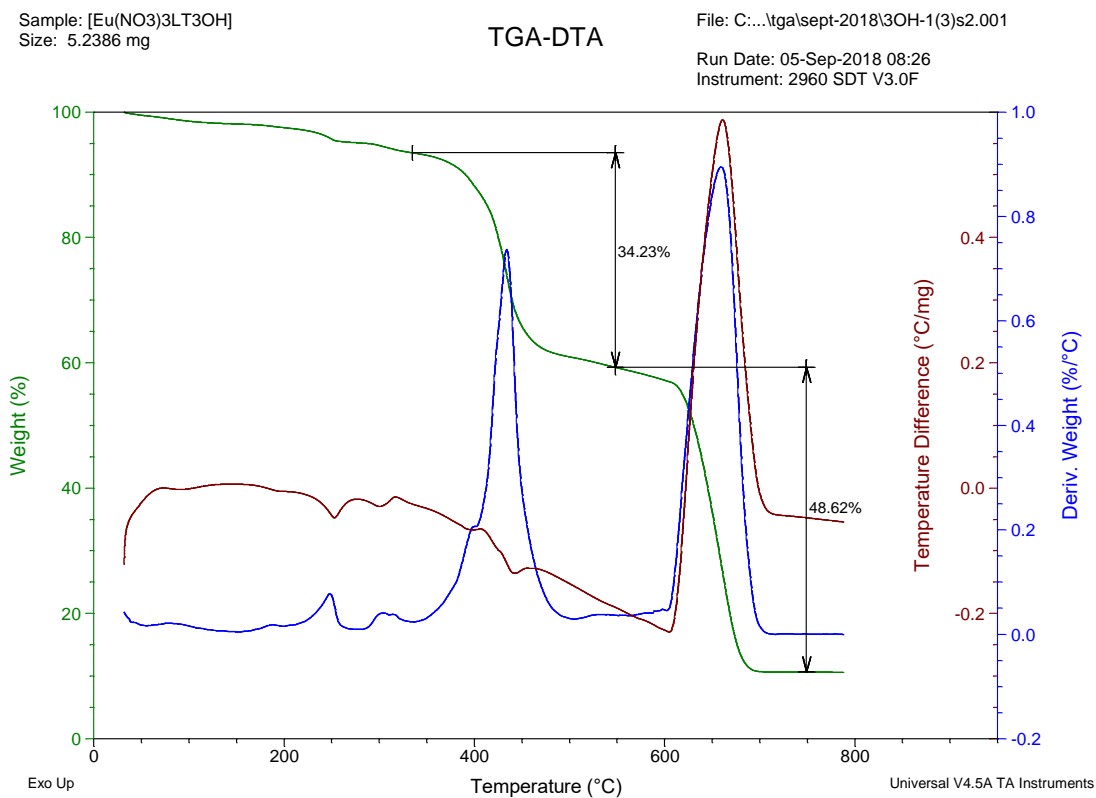
**Figura A.84.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ .

• **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



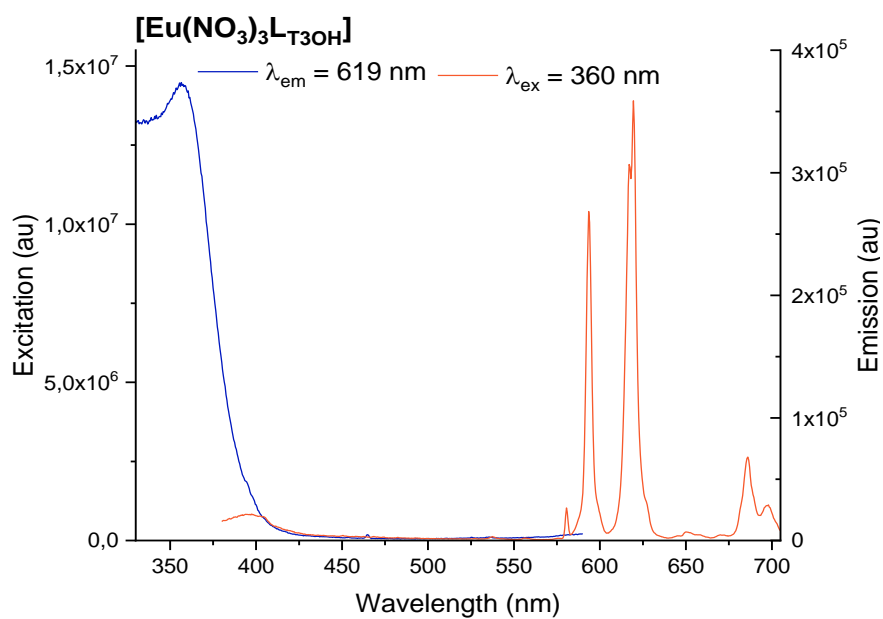
**Figura A.85.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ .

• **TGA.**



**Figura A.86.** TGA del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ .

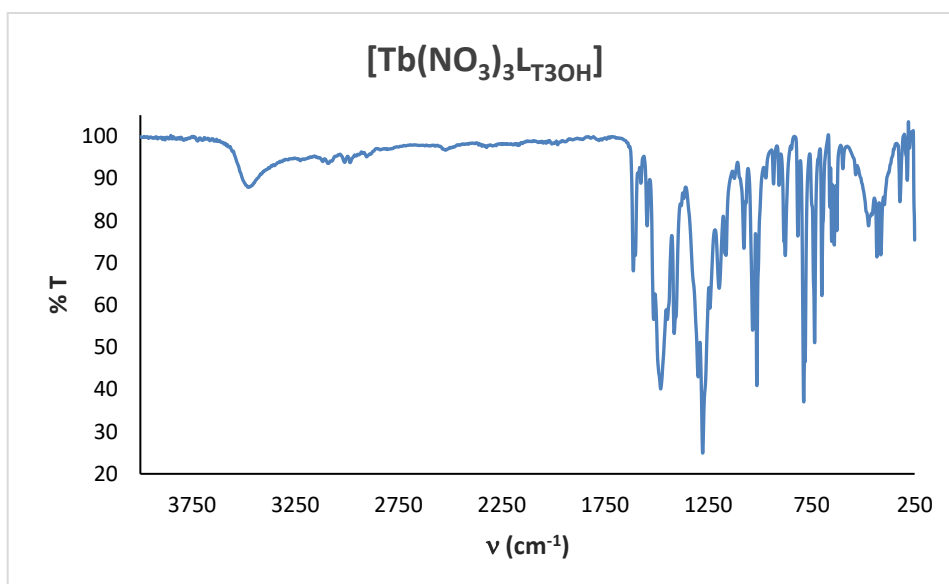
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.87.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  a temperatura ambiente (RT).

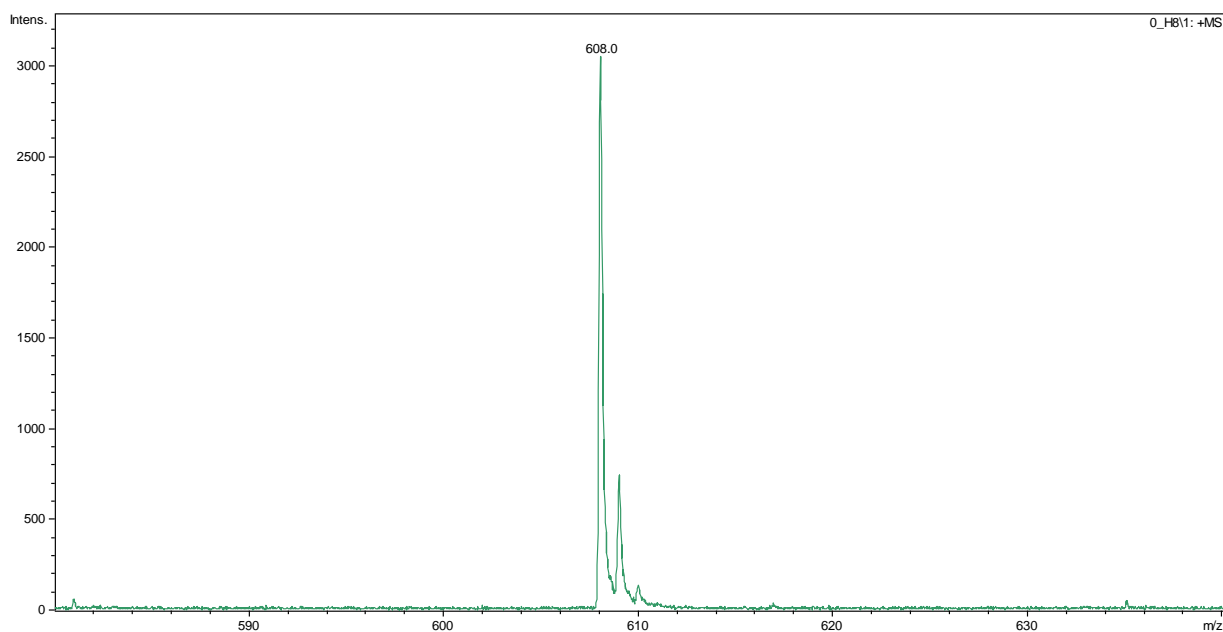
$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(4'-(3\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$  ( $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ ).

- **Espectro IR.**



**Figura A.88.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ .

• **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.89.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

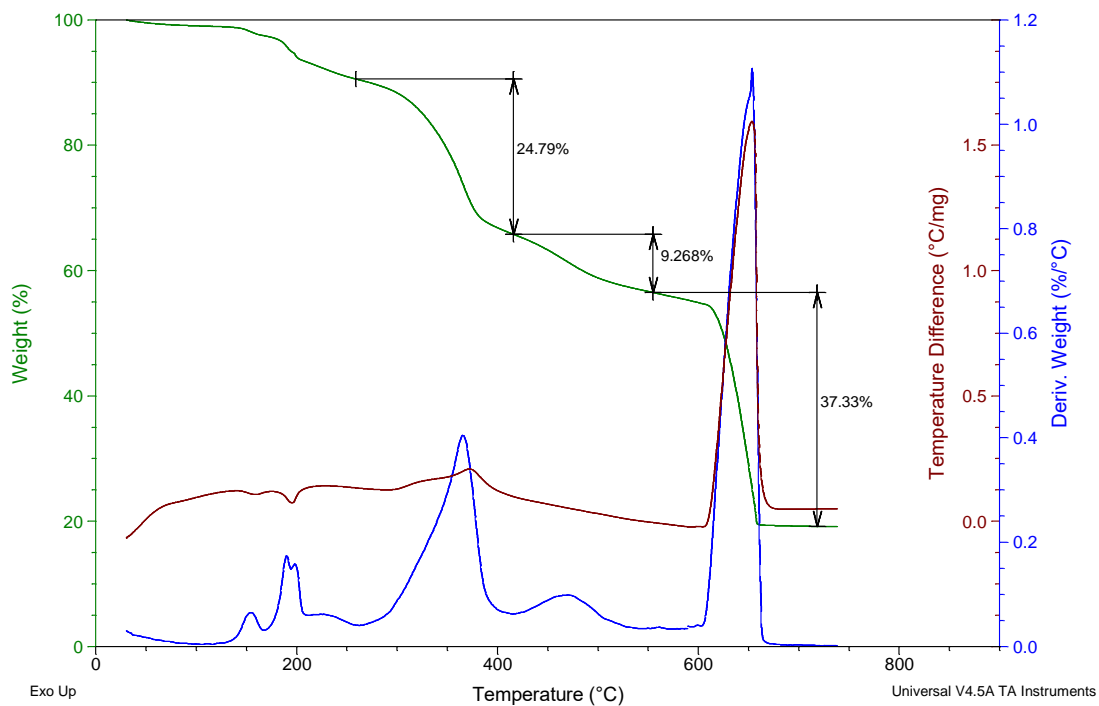
• **TGA.**

Sample:  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
Size: 4.3151 mg

TGA-DTA

File: C:\...tga\sept-2018\3OH-2(3).001

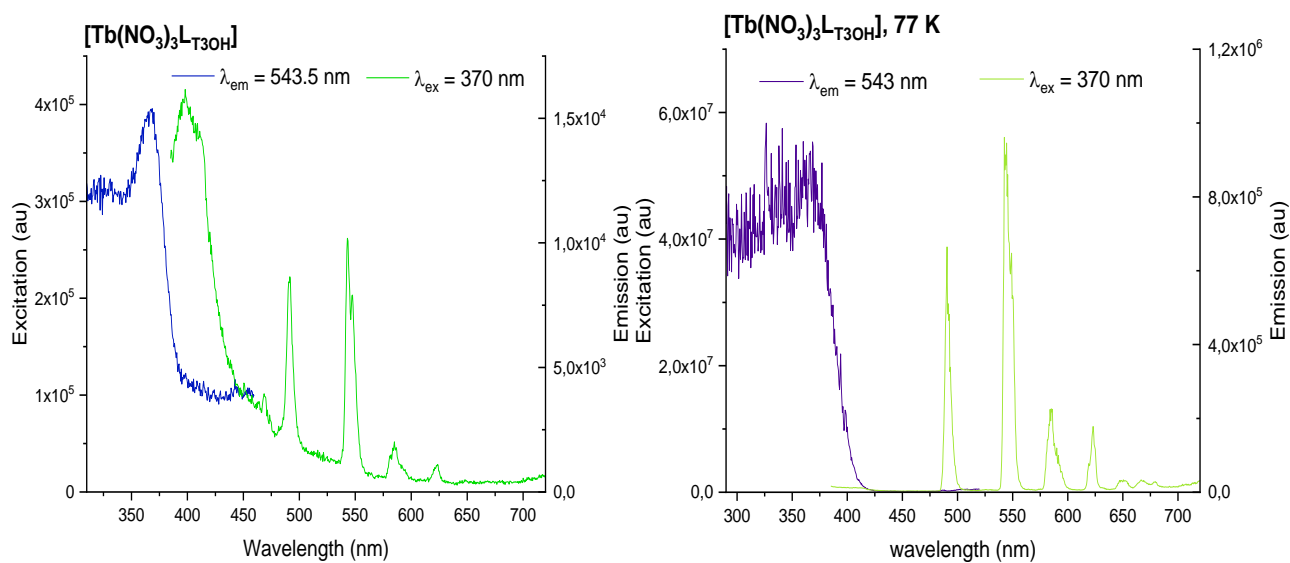
Run Date: 03-Sep-2018 12:03  
Instrument: 2960 SDT V3.0F



**Figura A.90.** TGA del compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



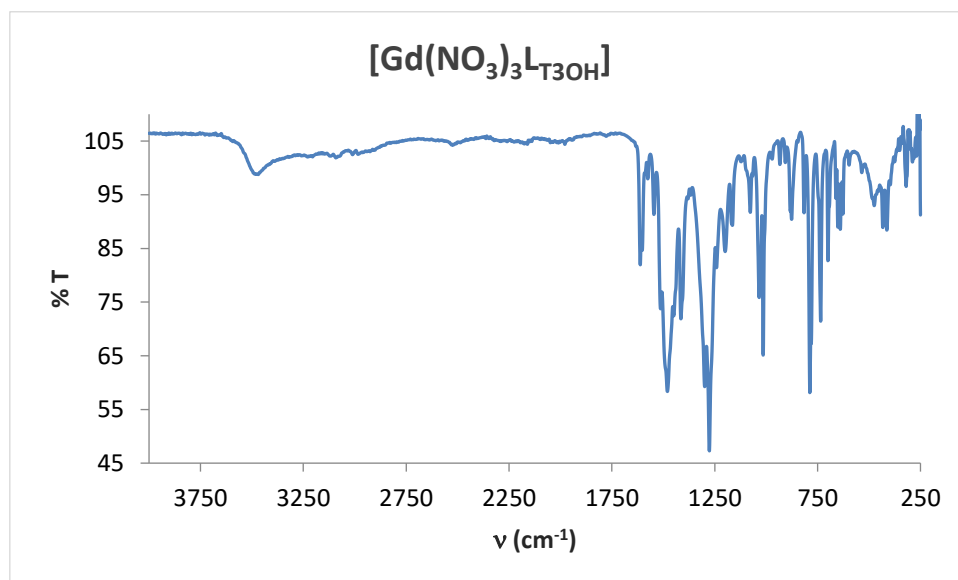
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.91.** Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{L-T3OH}$  a temperatura ambiente (izquierda) y a 77 K (derecha).

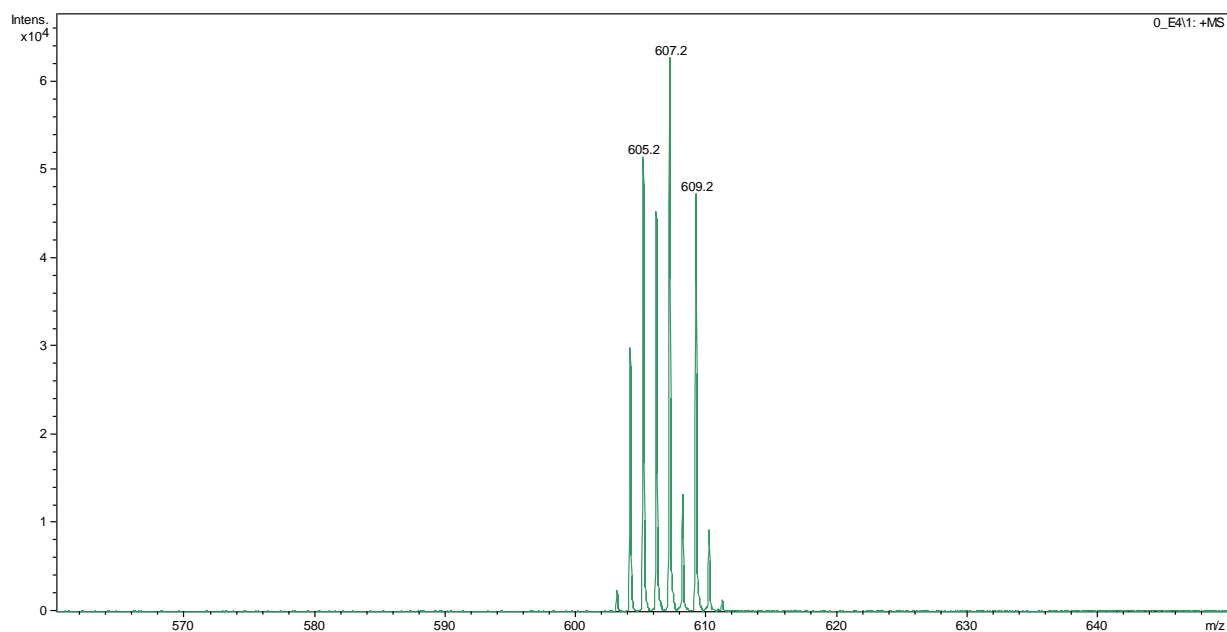
$[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(4'-(3\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$  ( $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{L-T3OH}$ ).

- **Espectro IR.**



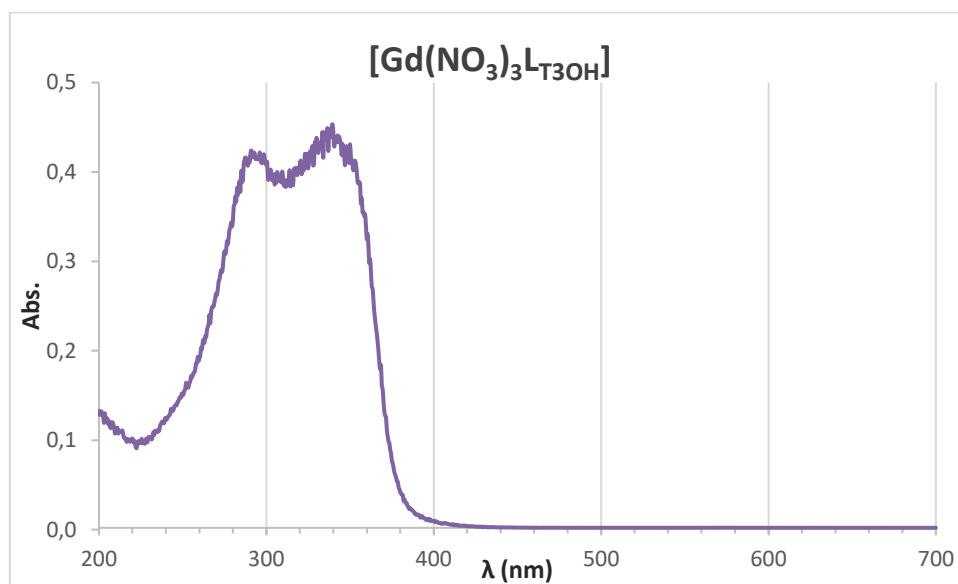
**Figura A.92.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{L-T3OH}$ .

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



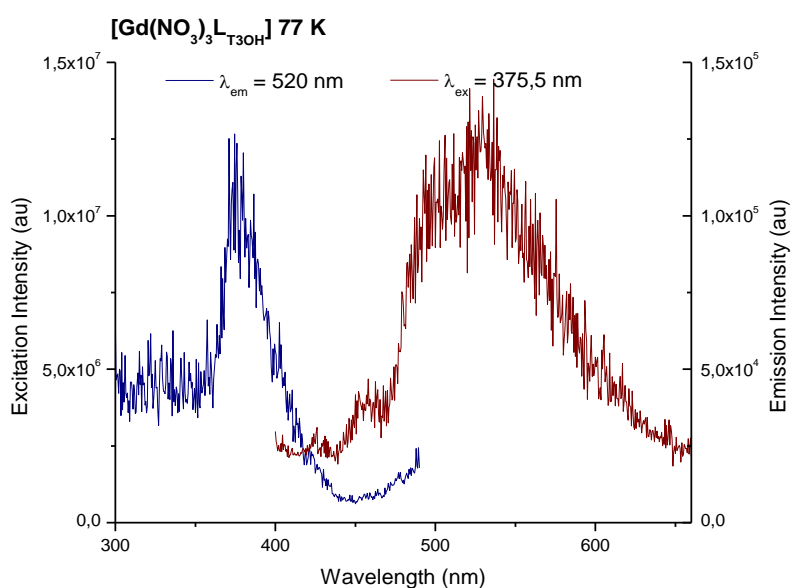
**Figura A.93.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_3\text{OH}]$ .

- **Espectro UV.**



**Figura A.94.** Espectro UV del compuesto  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_3\text{OH}]$ .

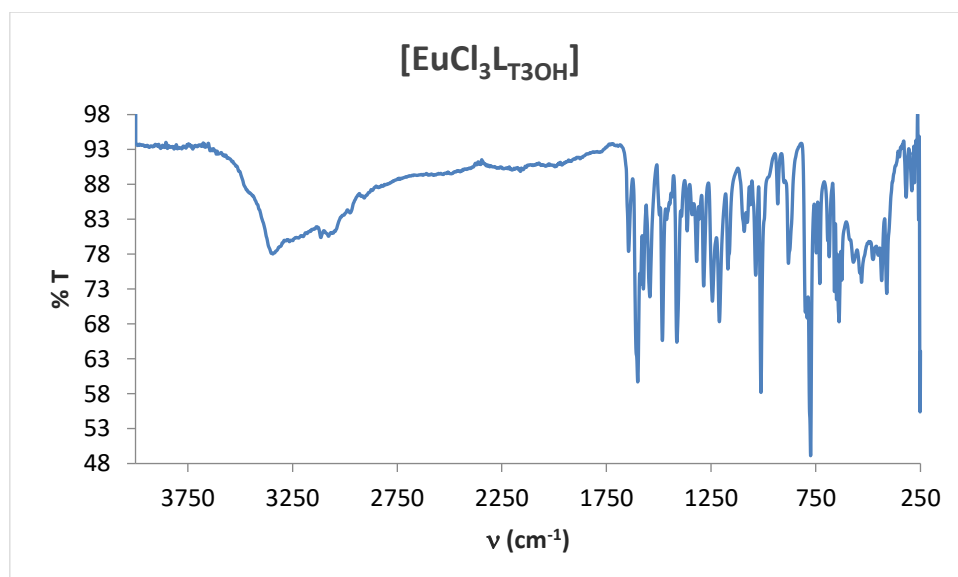
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.95.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  a baja temperatura (77 K) y en estado sólido. No se observa nada a temperatura ambiente.

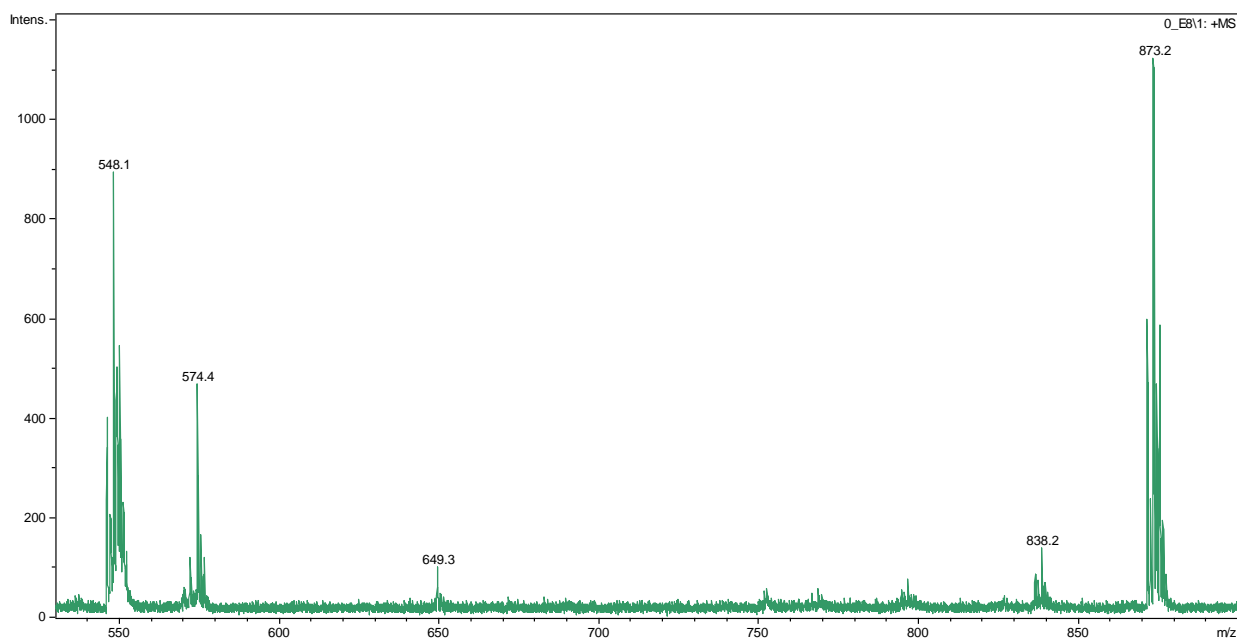
$[\text{EuCl}_3(4'-(3\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})]$  ( $[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ ).

- **Espectro IR.**



**Figura A.96.** Espectro IR del compuesto  $[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$ .

• **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.97.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [EuCl<sub>3</sub>LT<sub>3</sub>OH].

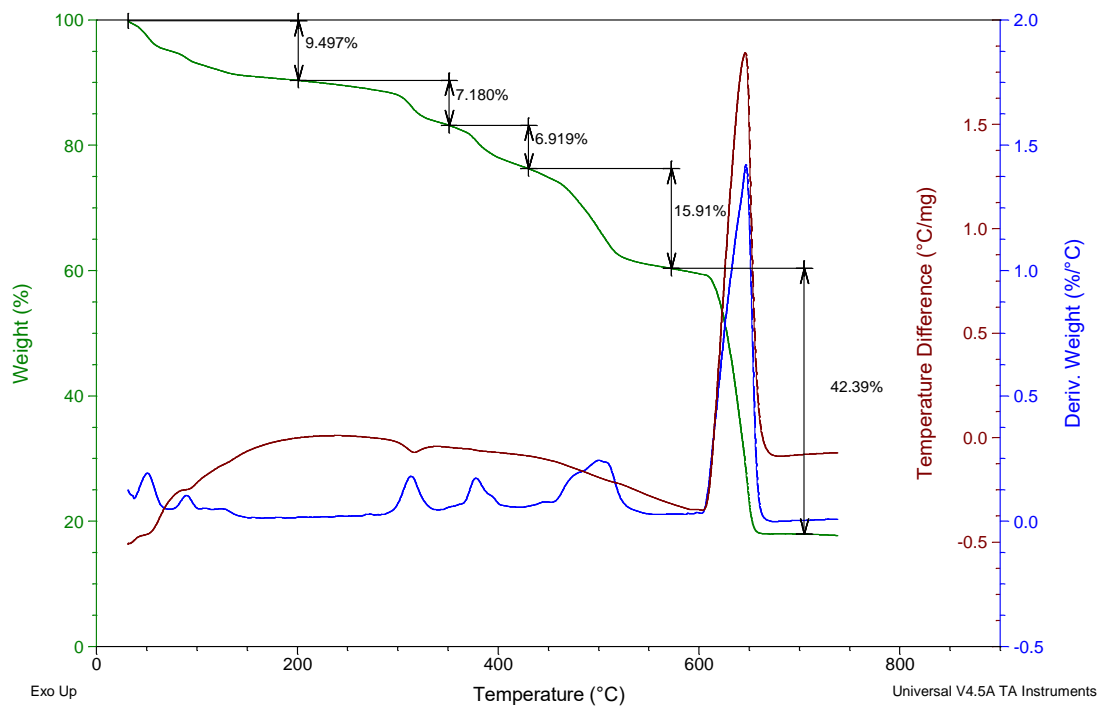
• **TGA.**

Sample: [EuCl<sub>3</sub>LT<sub>3</sub>OH]  
Size: 3.0105 mg

TGA-DTA

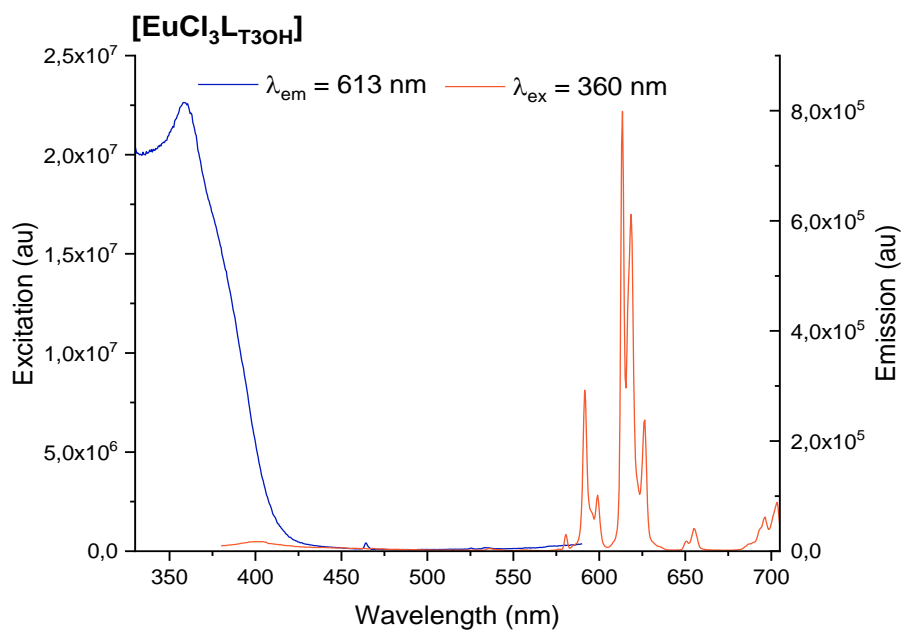
File: C:\...doctorado\tga\sept-2018\VAB-170.001

Run Date: 10-Jul-2018 08:30  
Instrument: 2960 SDT V3.0F



**Figura A.98.** TGA del compuesto [EuCl<sub>3</sub>LT<sub>3</sub>OH].

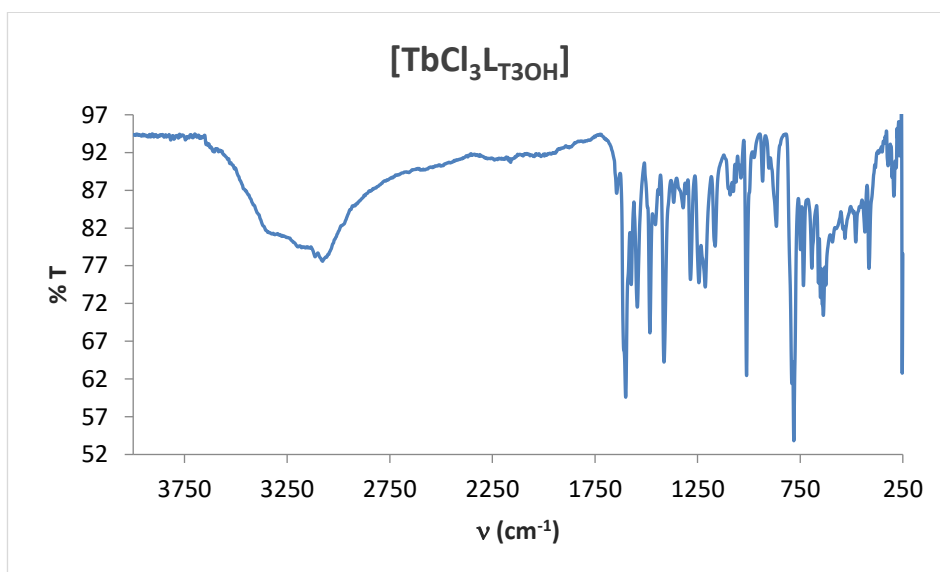
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.99.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) del compuesto  $[\text{EuCl}_3\text{L-T3OH}]$  a temperatura ambiente (RT).

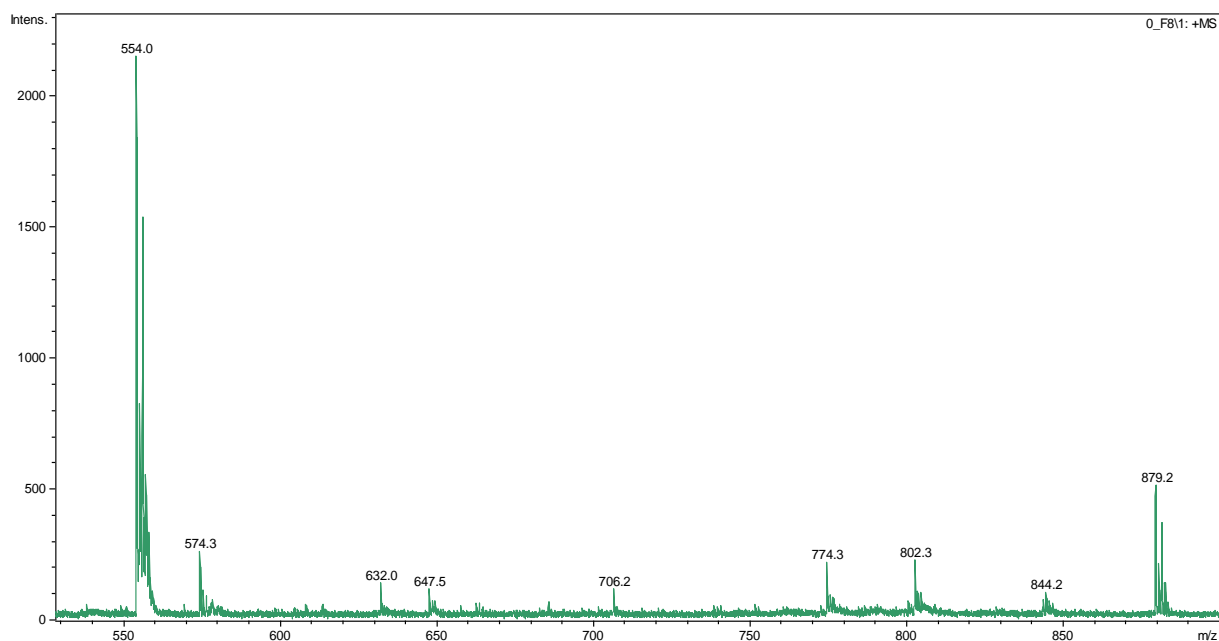
$[\text{TbCl}_3(4'-(3\text{-hidroxifenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})] ([\text{TbCl}_3\text{L-T3OH}])$ .

- **Espectro IR.**



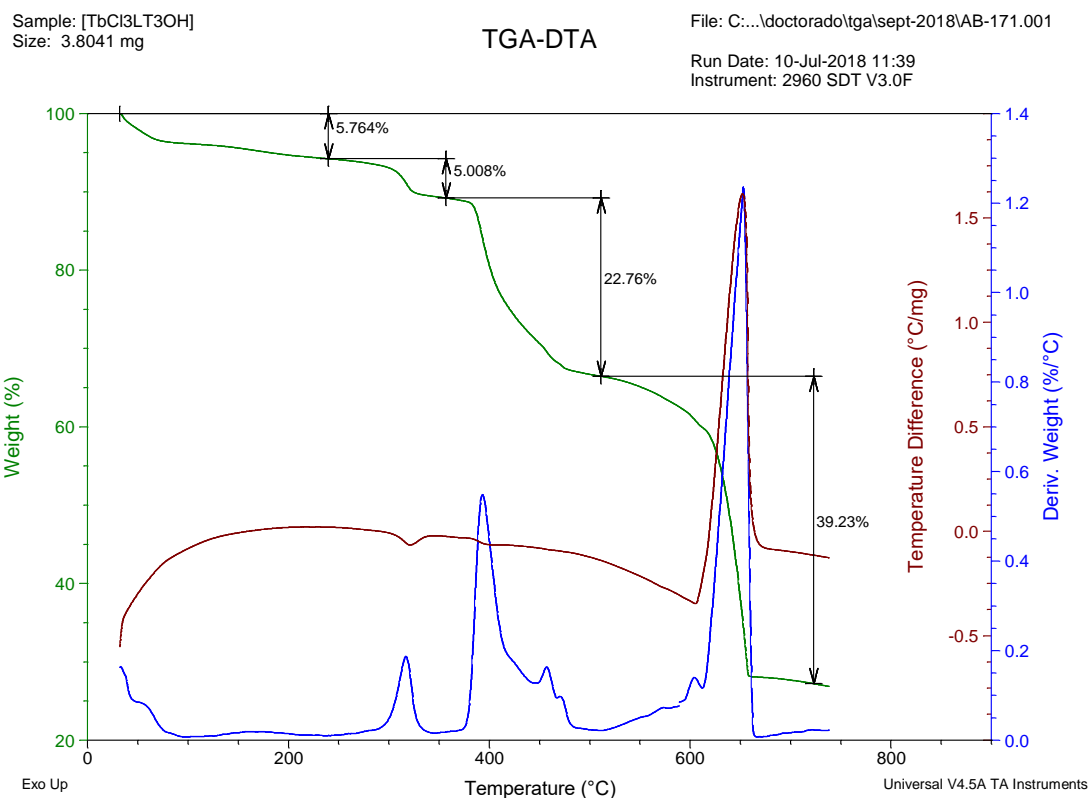
**Figura A.100.** Espectro IR del compuesto  $[\text{TbCl}_3\text{L-T3OH}]$ .

• **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



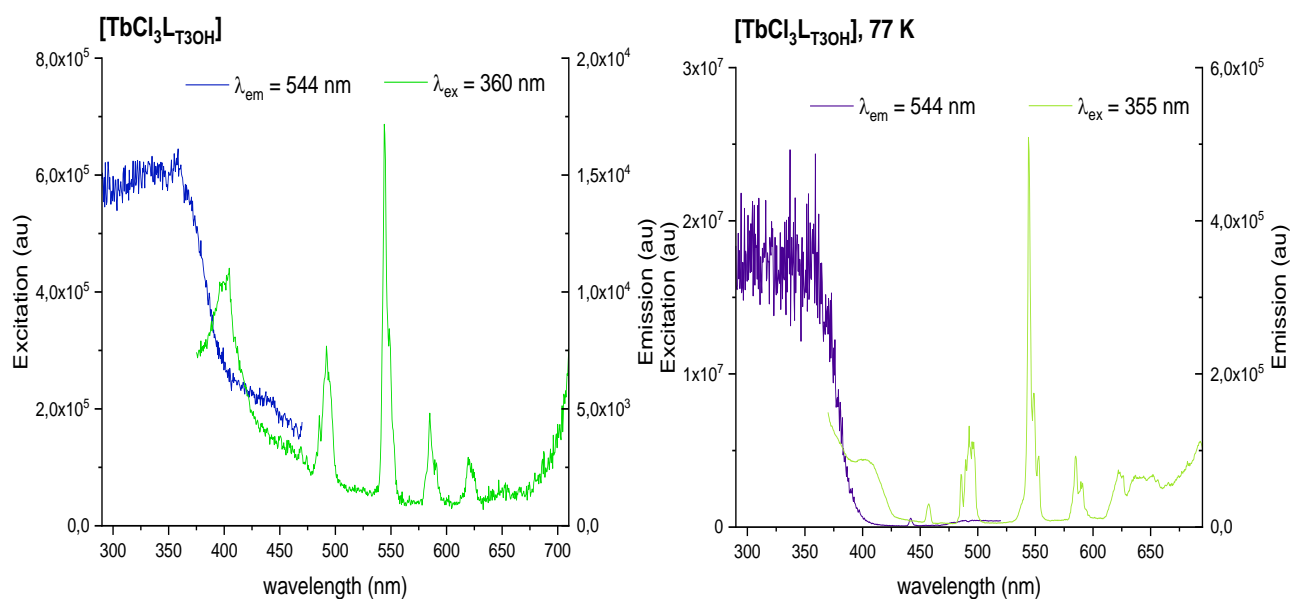
**Figura A.101.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [TbCl<sub>3</sub>LT<sub>3</sub>OH].

• **TGA.**



**Figura A.102.** TGA del compuesto [TbCl<sub>3</sub>LT<sub>3</sub>OH].

- **Espectro de excitación y emisión.**

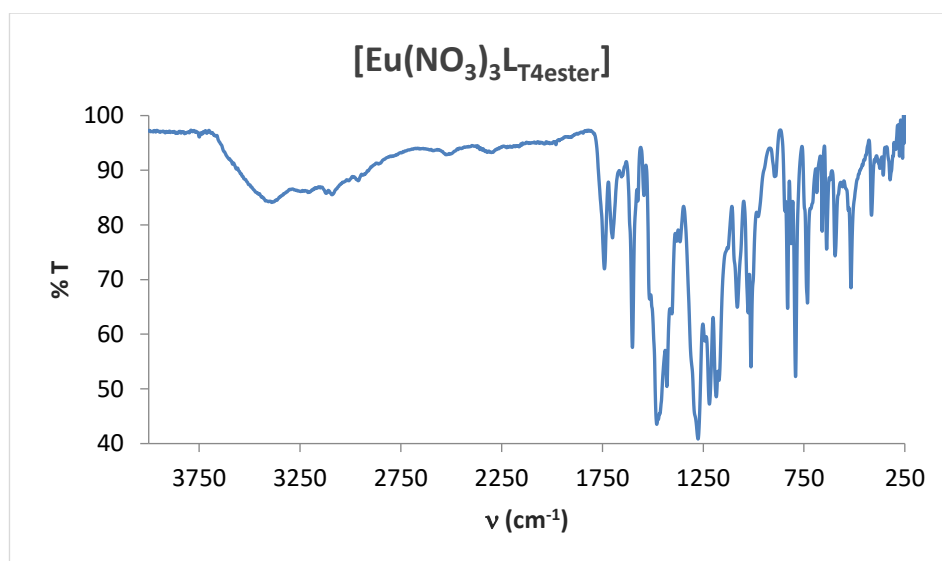


**Figura A.103.** Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T3OH}}]$  en estado sólido, a temperatura ambiente (izquierda) y a 77 K (derecha).

**Derivados de  $\text{L}_{\text{T4ester}}$ .**

$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{metil-2-(4([2,2':6',2''\text{-terpiridin}]-4'\text{-il))\text{-fenoxiacetato}})]$  ( $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$ ).

- **Espectro IR.**



**Figura A.104.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$ .

• **RMN-<sup>1</sup>H**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 10.60 (s, 2H), 9.58 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.61 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.49 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 5.69 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 4.54 (s, 2H, H<sub>g</sub>), 3.86 (s, 2H, H<sub>e</sub>, e'), 3.61 (s, 3H, H<sub>i</sub>) ppm.

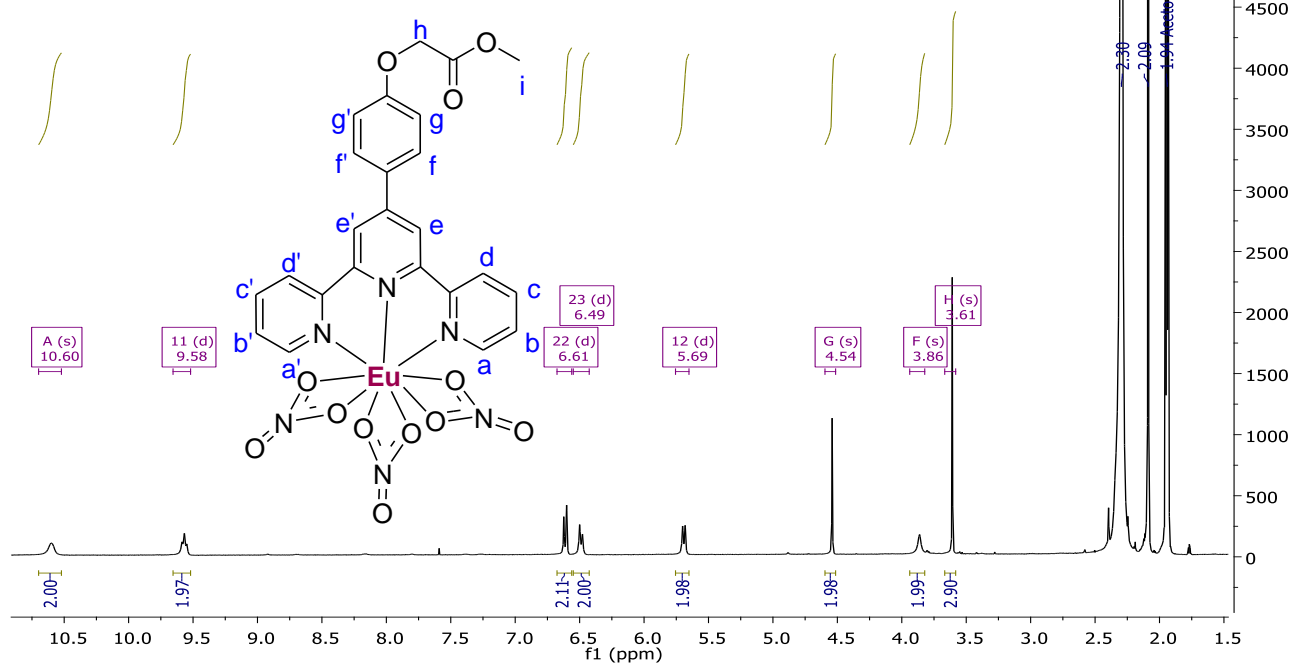


Figura A.105. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>4</sub>ester].

• **COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H**

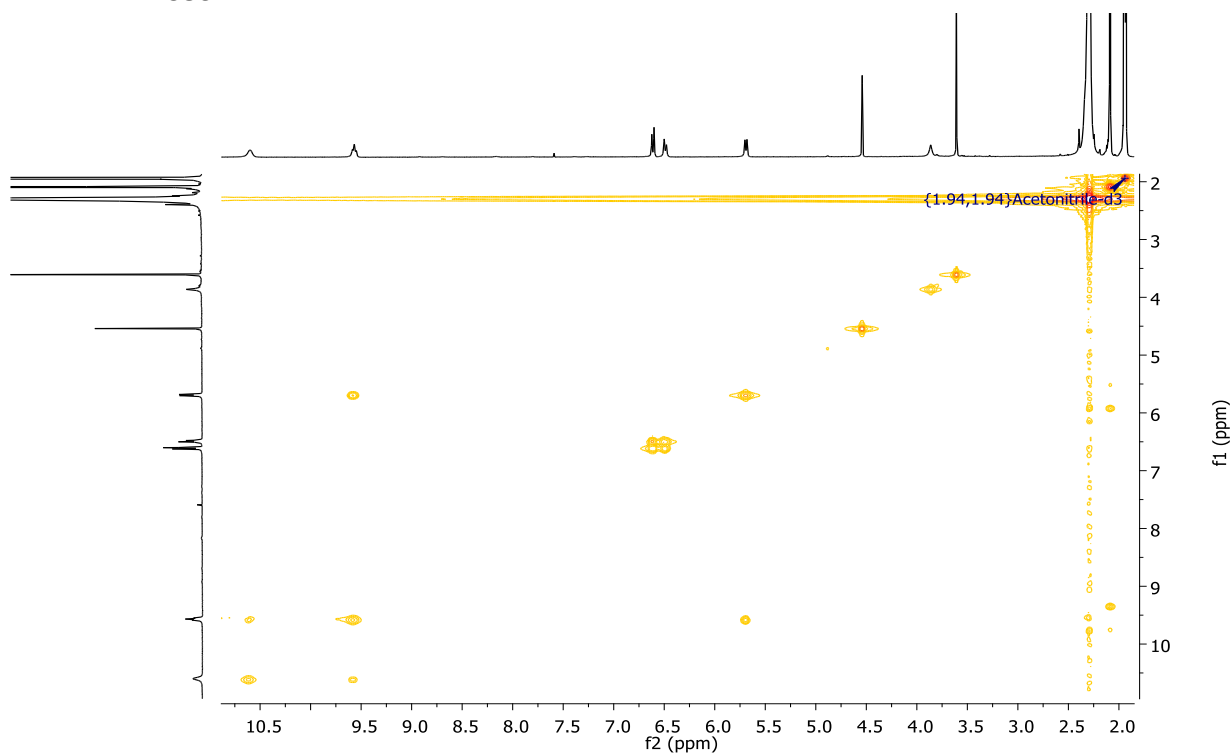
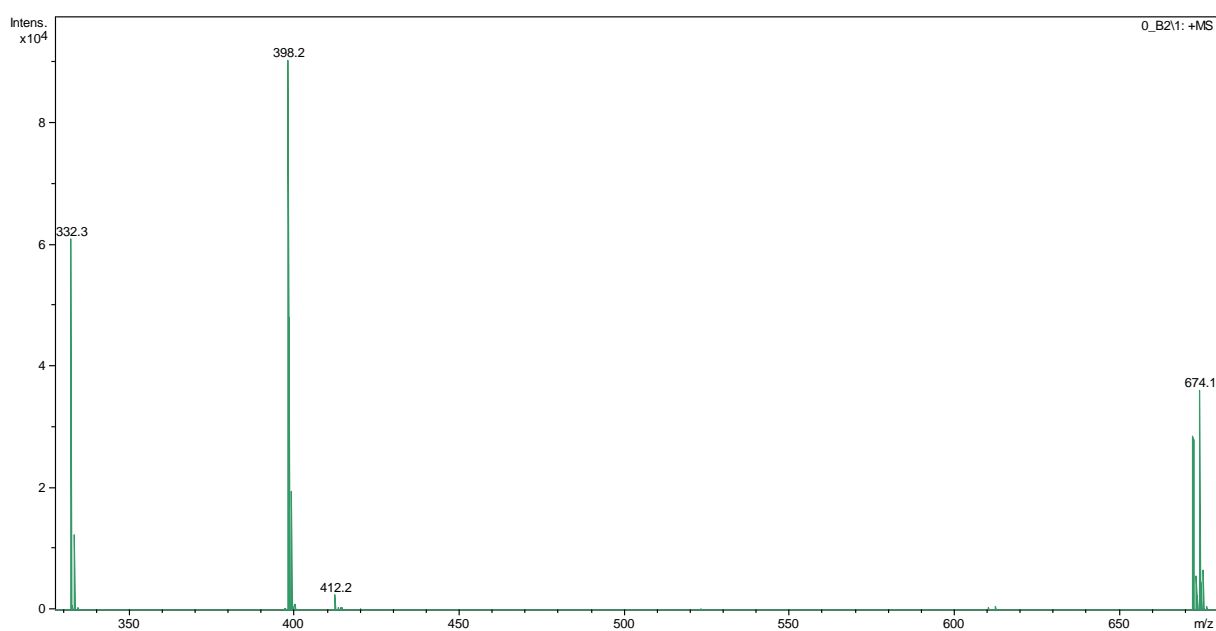


Figura A.106. Espectro de COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H del compuesto [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>4</sub>ester].

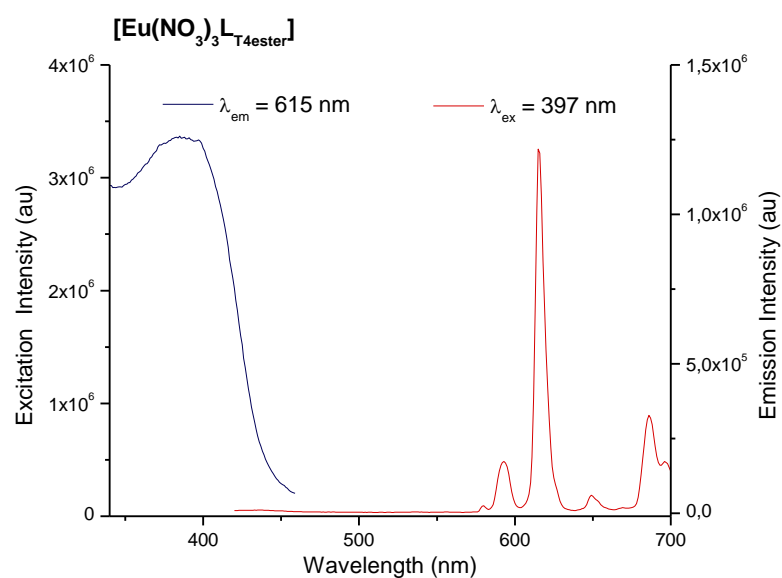


- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.107.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{4\text{ester}}]$ .

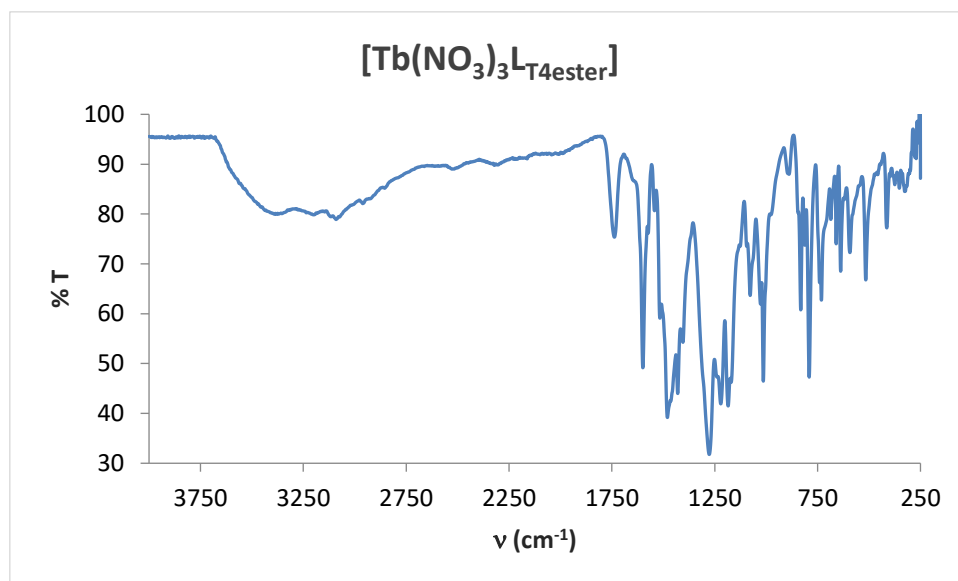
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.108.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{4\text{ester}}]$  a temperatura ambiente (RT) y en estado sólido.

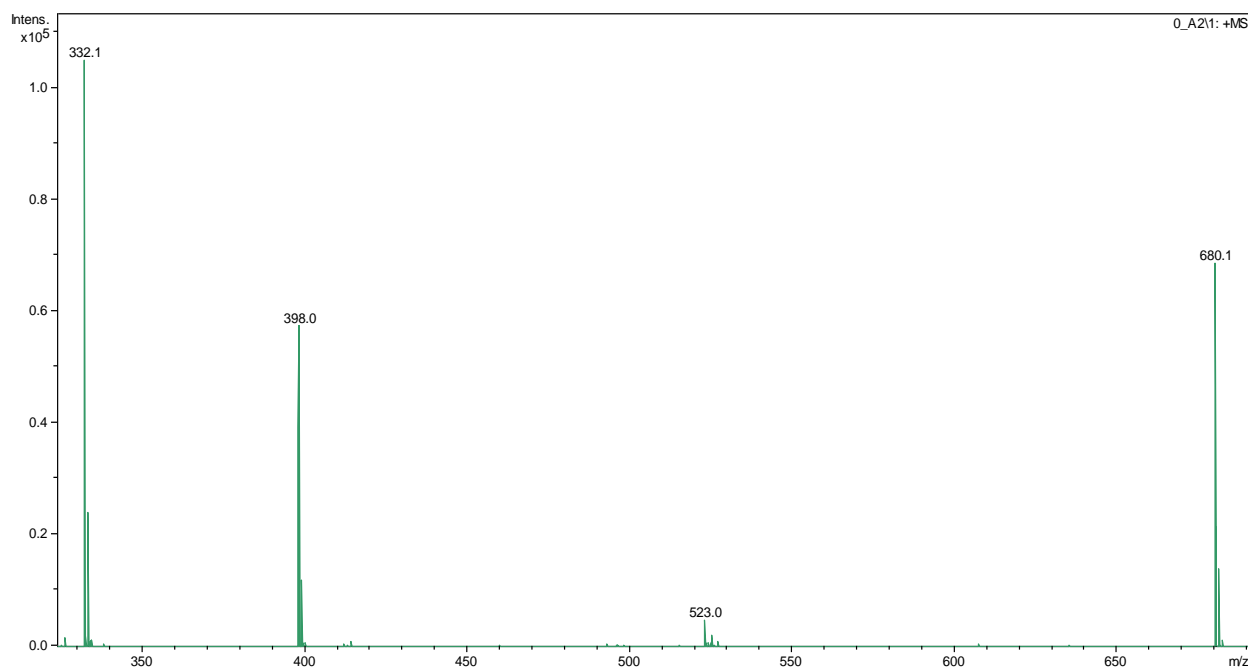
[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato) ([Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>)].

- ***Espectro IR.***



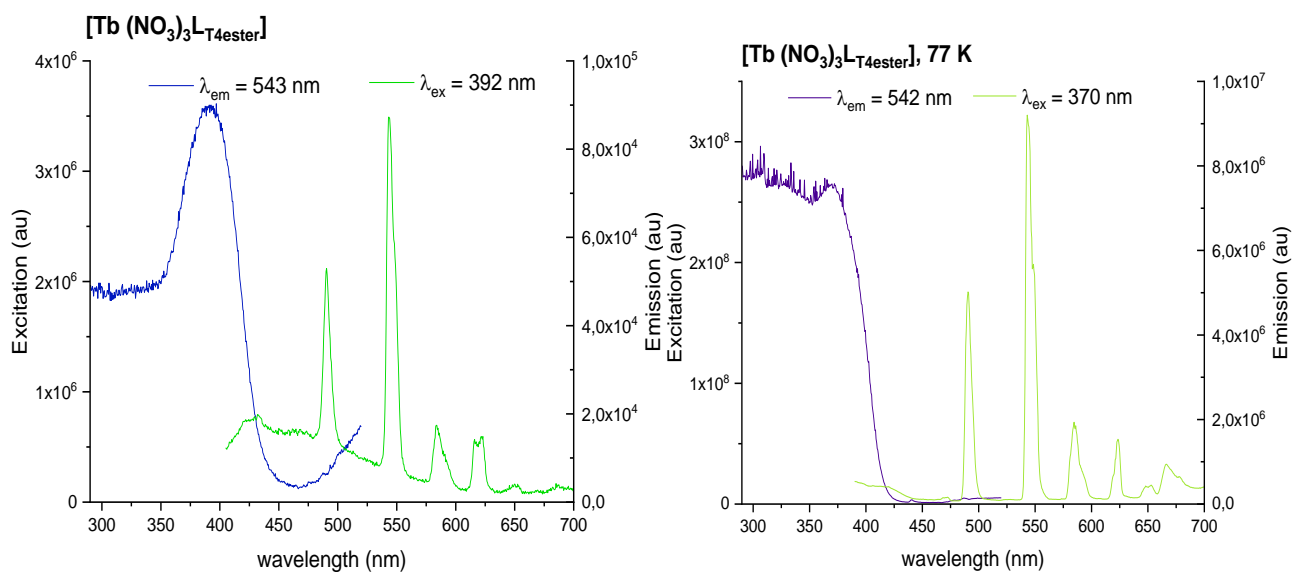
**Figura A.109.** Espectro IR del compuesto [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>].

- ***EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)***



**Figura A.110.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>].

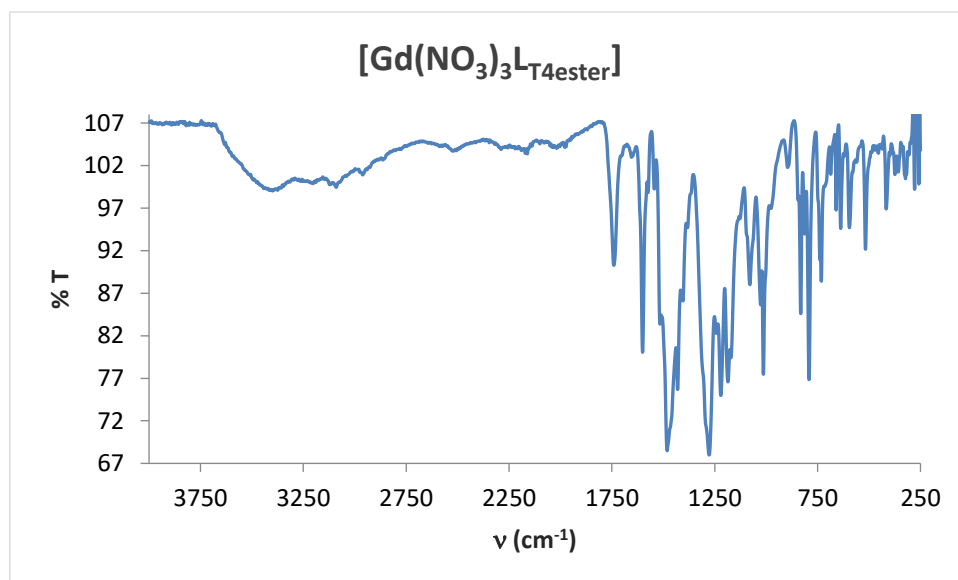
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.111.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]\text{L-T4ester}$  en estado sólido, siendo el gráfico de la izquierda el obtenido a temperatura ambiente (RT) y el de la derecha el obtenido a 77 K.

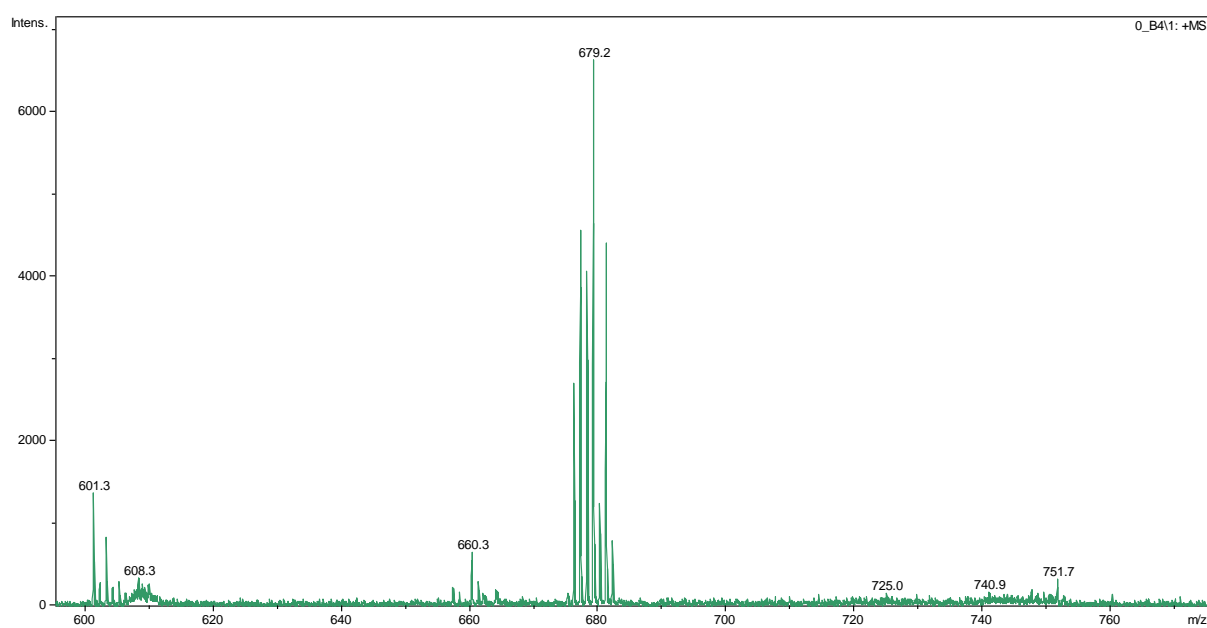
$[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{metil-2-(4([2,2':6',2''\text{-terpiridin-4'-il)]-fenoxiacetato))}]$  ( $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3]\text{L-T4ester}$ ).

- **Espectro IR.**



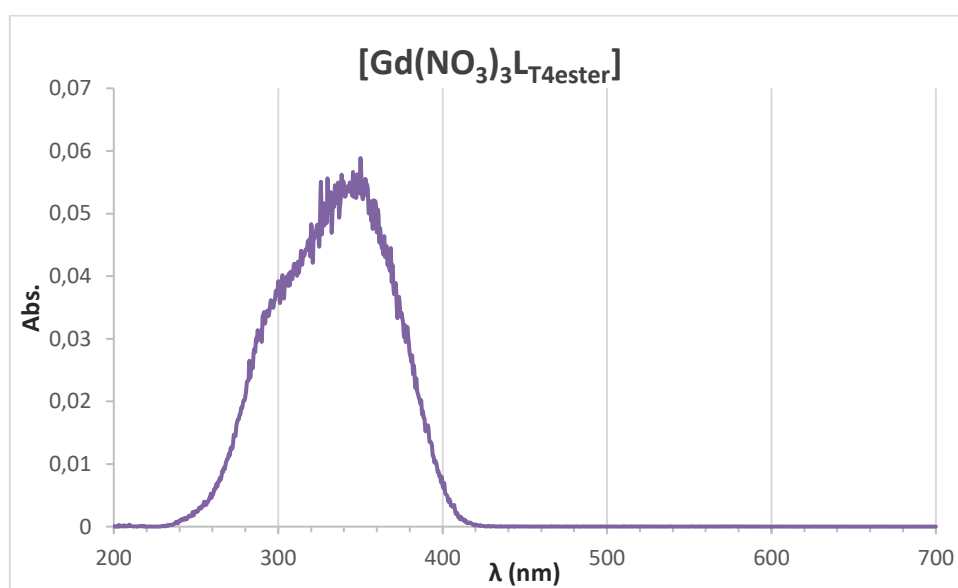
**Figura A.112.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3]\text{L-T4ester}$ .

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



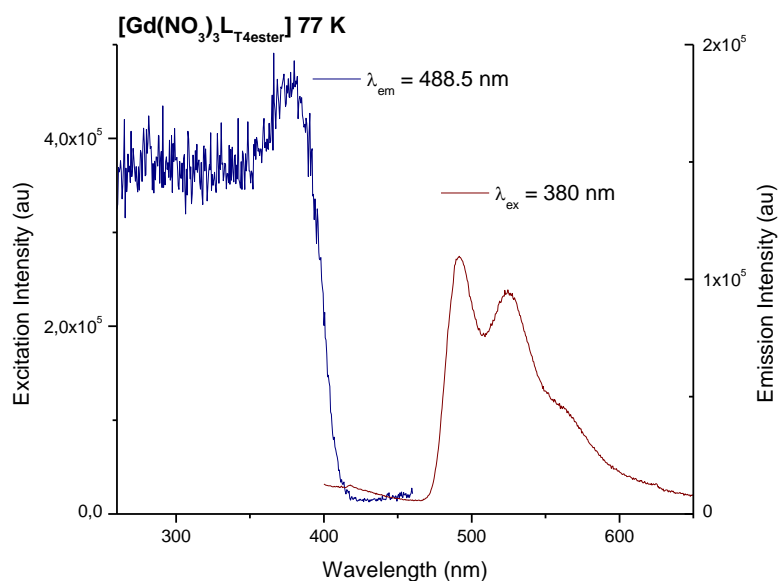
**Figura A.113.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>4</sub>ester].

- **Espectro UV.**



**Figura A.114.** Espectro UV del compuesto [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>4</sub>ester].

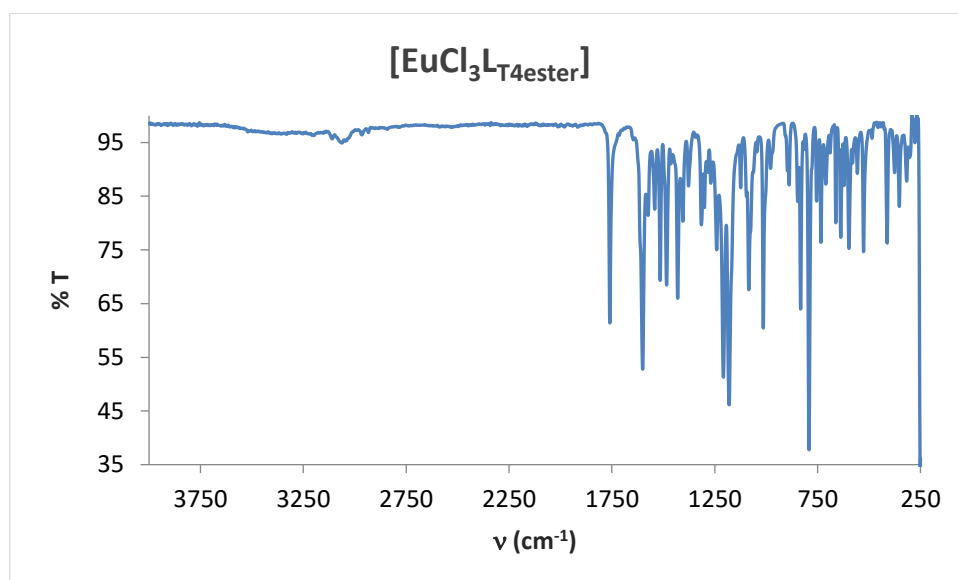
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.115.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$  a baja temperatura (77 K) y en estado sólido.

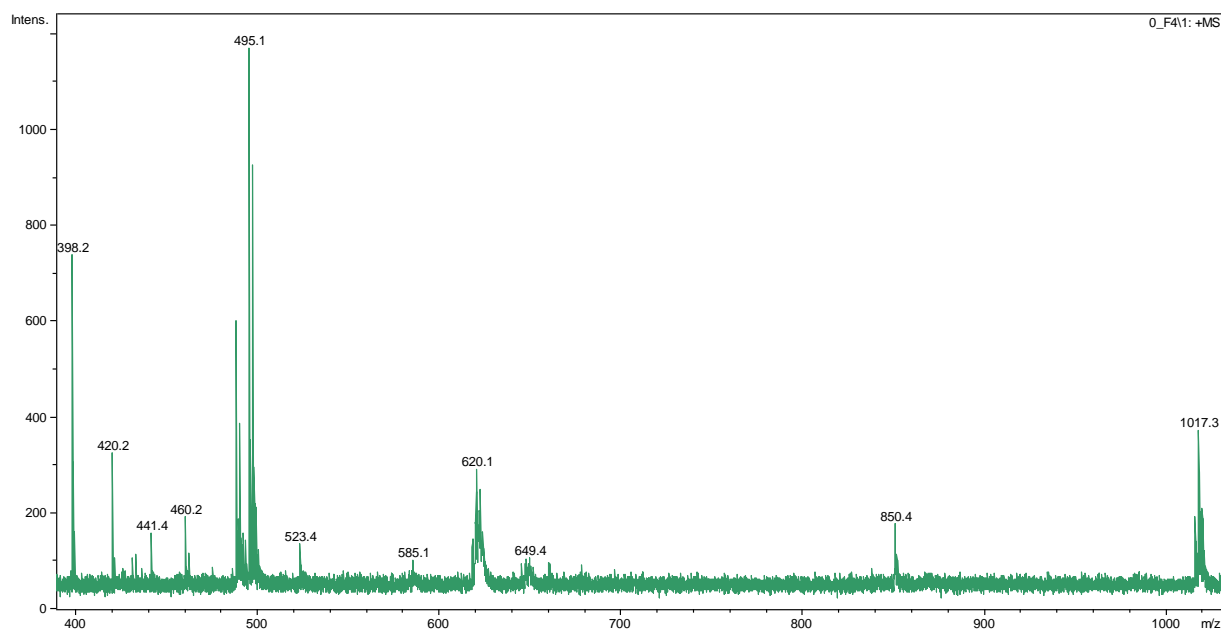
$[\text{EuCl}_3(\text{metil-2-(4([2,2':6',2''\text{-terpiridin}]\text{-4'-il))\text{-fenoxiacetato}})]$  ( $[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$ ).

- **Espectro IR.**



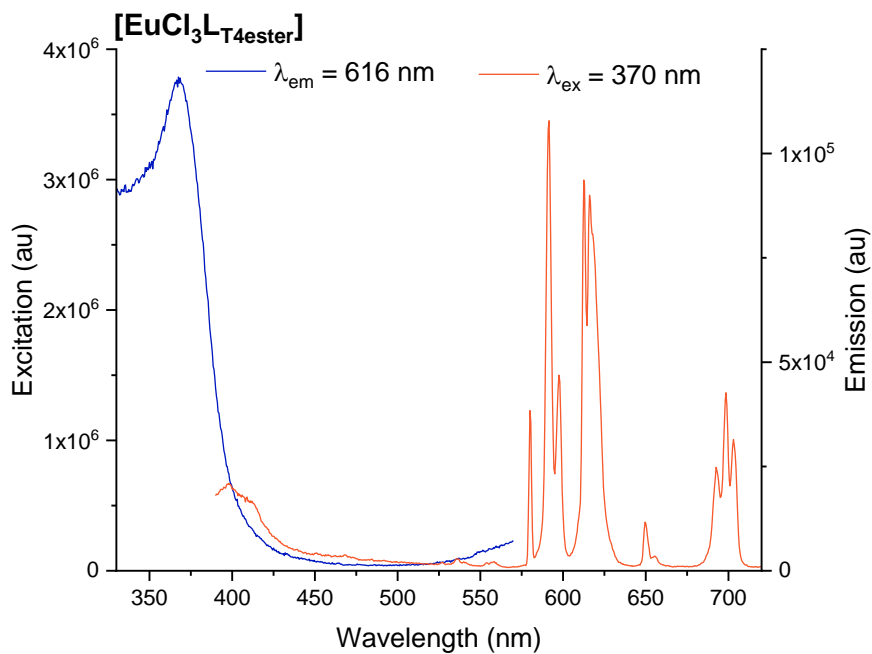
**Figura A.116.** Espectro IR del compuesto  $[\text{EuCl}_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$ .

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.117.** Espectro IR del compuesto  $[\text{EuCl}_3\text{L}_{4\text{ester}}]$ .

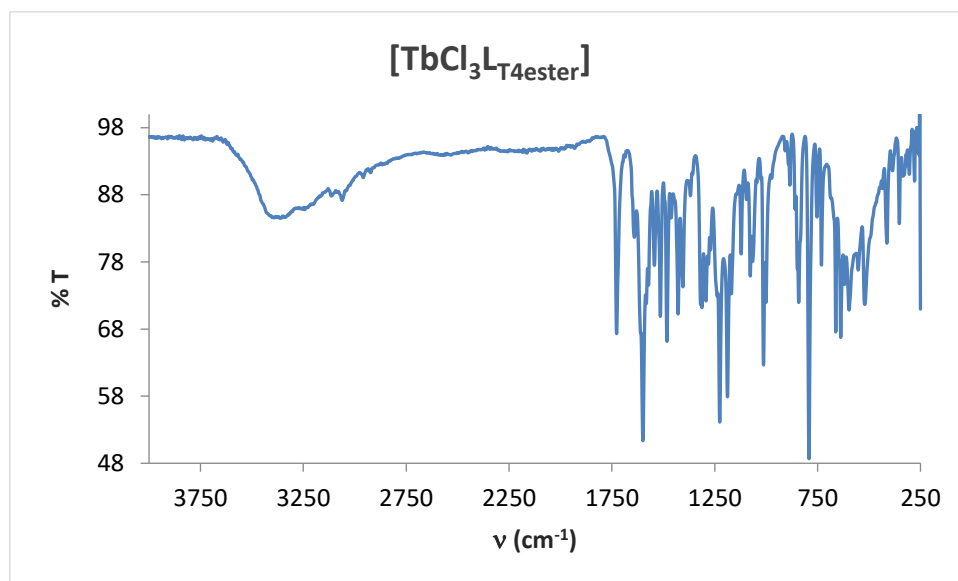
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.118.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $[\text{EuCl}_3\text{L}_{4\text{ester}}]$  a temperatura ambiente (RT) y en estado sólido.

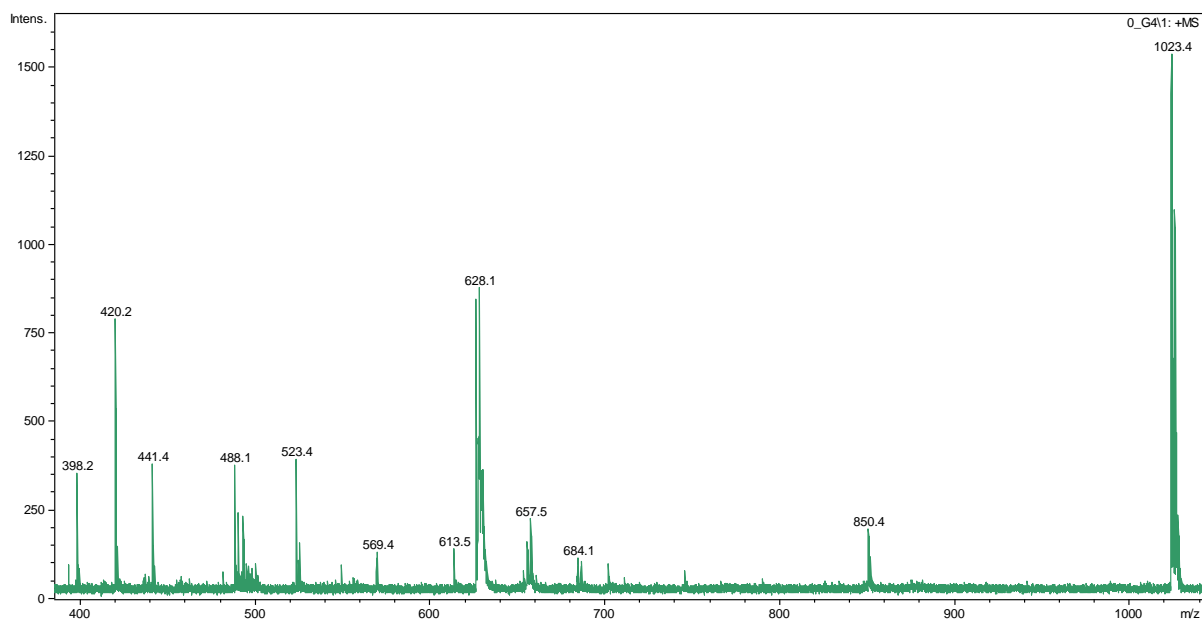
[TbCl<sub>3</sub>(metil-2-(4([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato) ([TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester])].

- **Espectro IR.**



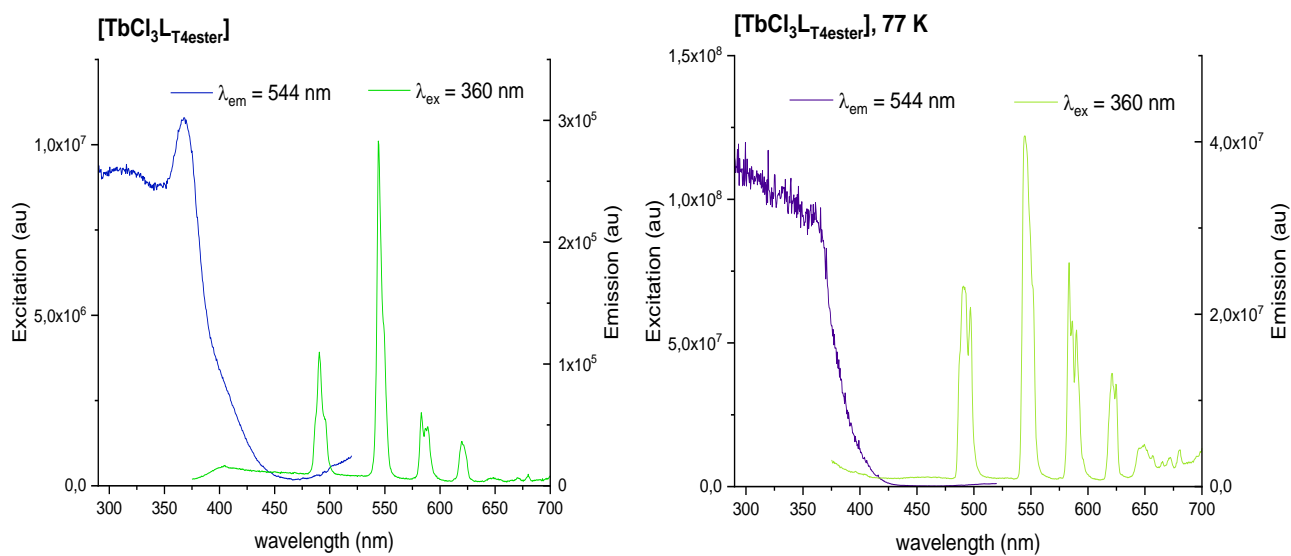
**Figura A.119.** Espectro IR del compuesto [TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester].

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.120.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester].

- **Espectro de excitación y emisión.**

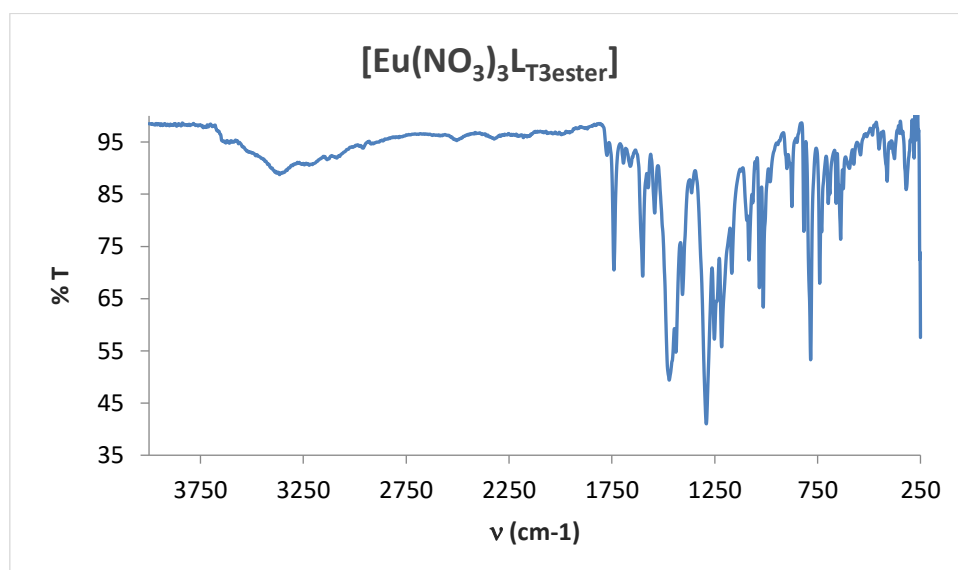


**Figura A.121.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{T4ester}}]$  en estado sólido, el gráfico de la izquierda cooresponde a los espectros obtenidos a temperatura ambiente (RT) y el de la derecha a 77 K.

**Derivados de  $\text{L}_{\text{T3ester}}$ .**

$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{metil-2-(3([2,2':6',2''\text{-terpiridin-4'-il)]-fenoxiacetato}) ([\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3ester}}])]$ .

- **Espectro IR.**



**Figura A.122.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3ester}}]$ .



• **RMN-<sup>1</sup>H**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 11.31 (s, 2H), 9.92 (s, 2H), 6.95 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H<sub>h</sub>), 6.49 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.05 (s, 1H), 5.98 (s, 1H, H<sub>f</sub>), 5.82 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 4.39 (s, 2H, H<sub>j</sub>), 3.77 (s, 2H, H<sub>e</sub>, e'), 3.56 (s, 3H, H<sub>k</sub>) ppm.

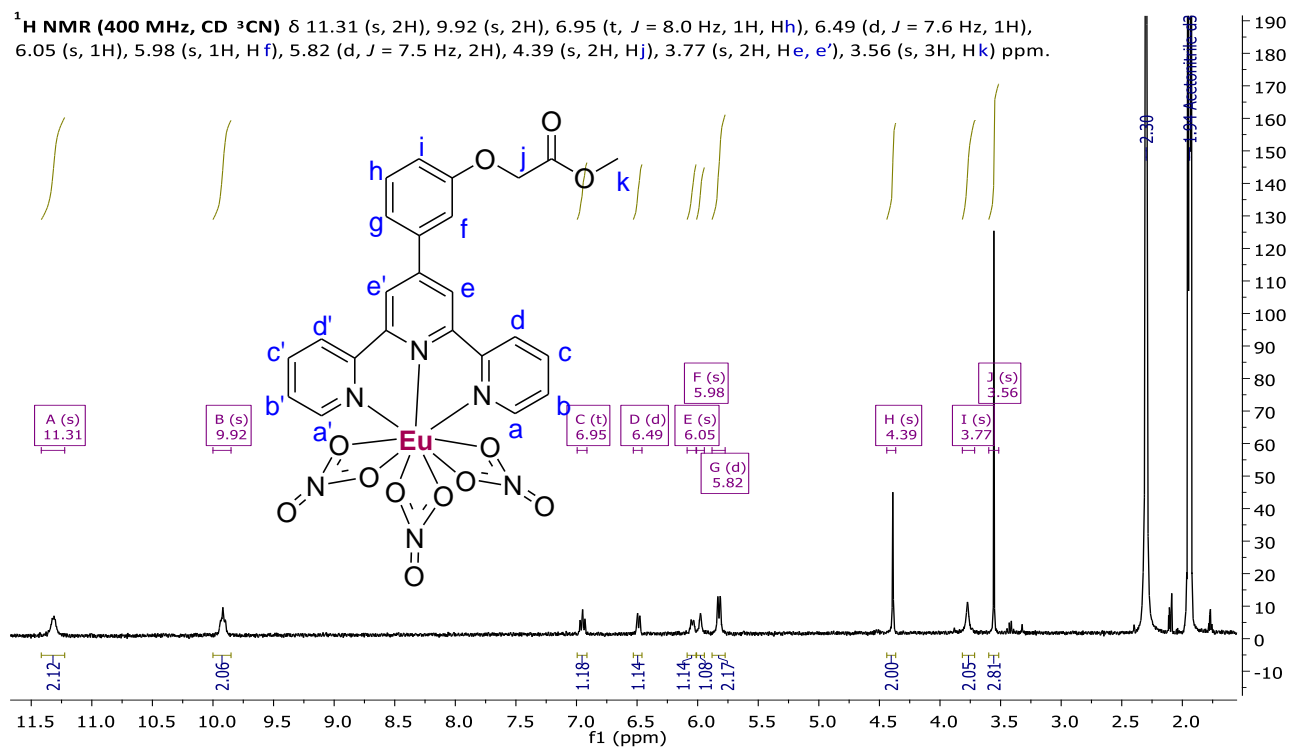


Figura A.123. Espectro RMN-<sup>1</sup>H del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L-T3ester}]$ .

• **COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H**

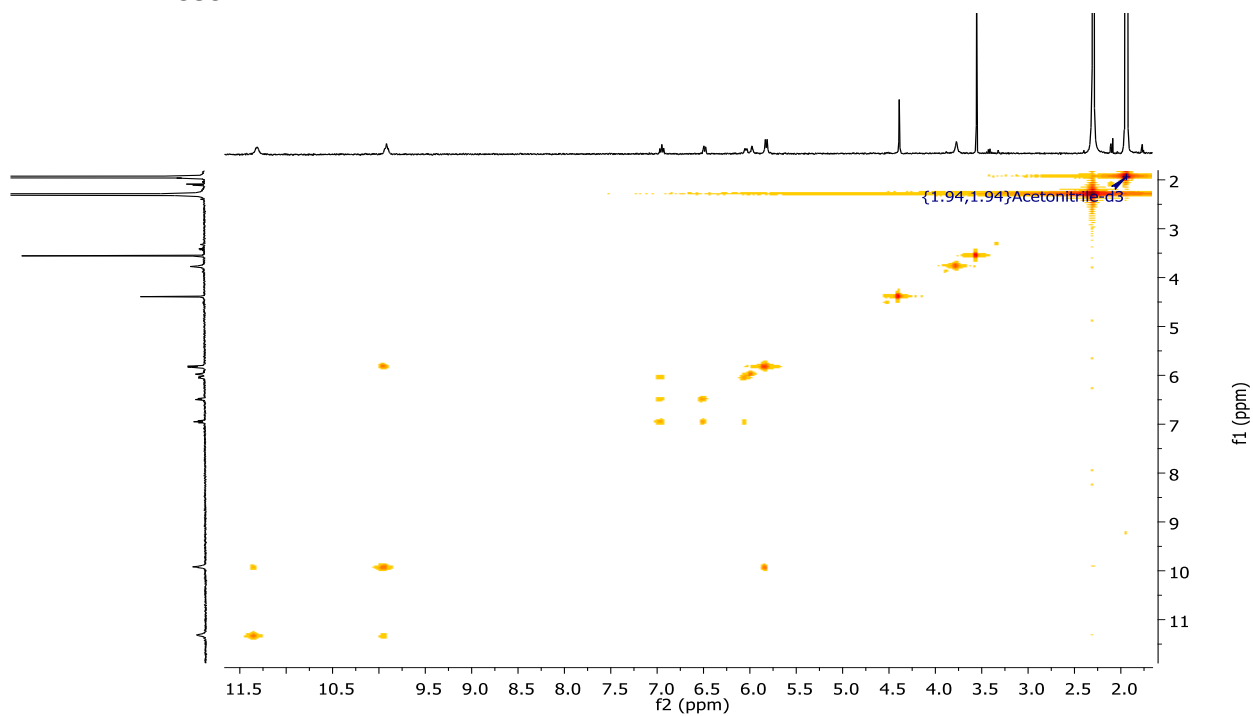
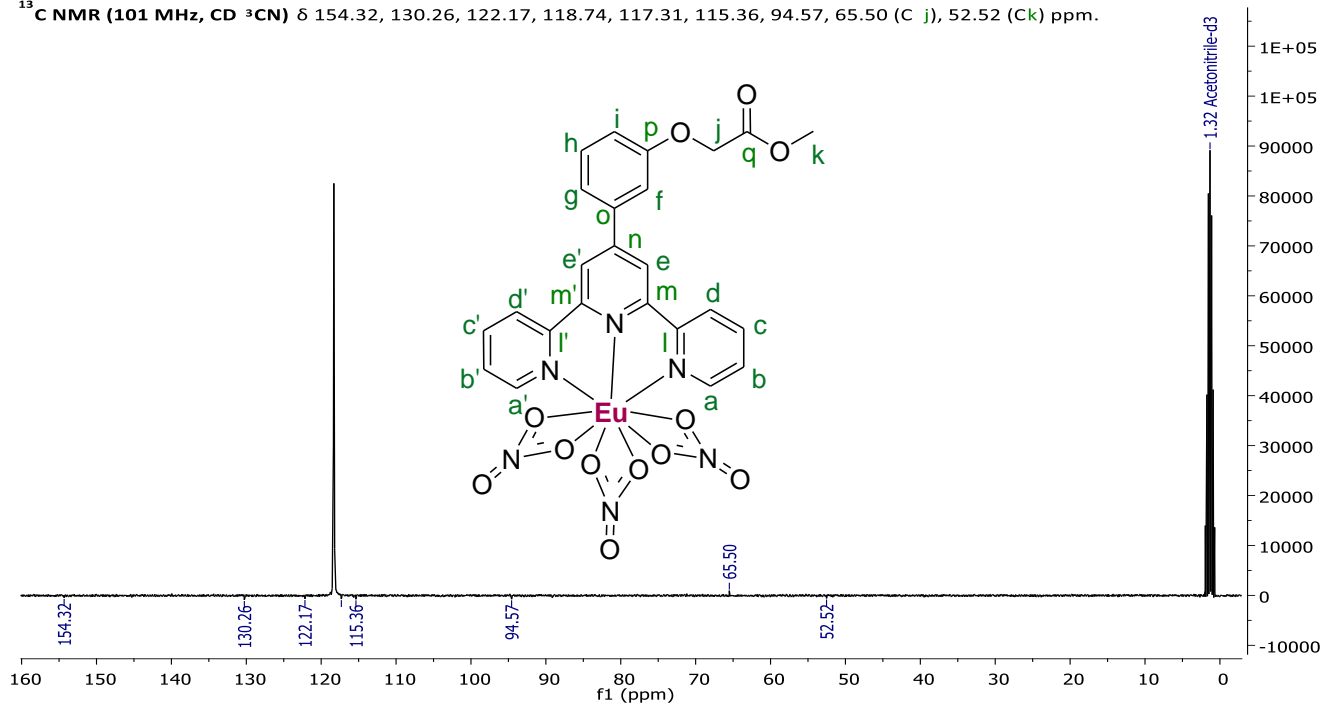


Figura A.124. Espectro COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L-T3ester}]$ .

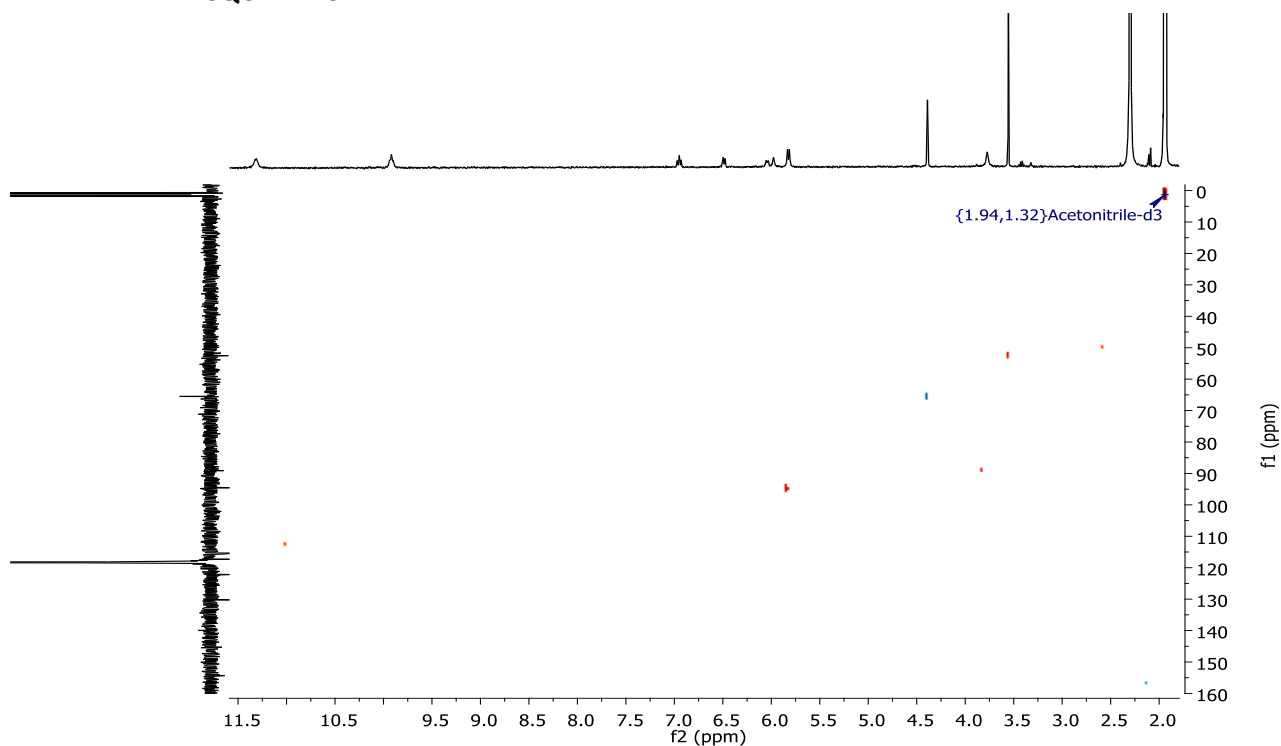
• **RMN- $^{13}\text{C}$ /APT**

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  154.32, 130.26, 122.17, 118.74, 117.31, 115.36, 94.57, 65.50 (C j), 52.52 (Ck) ppm.



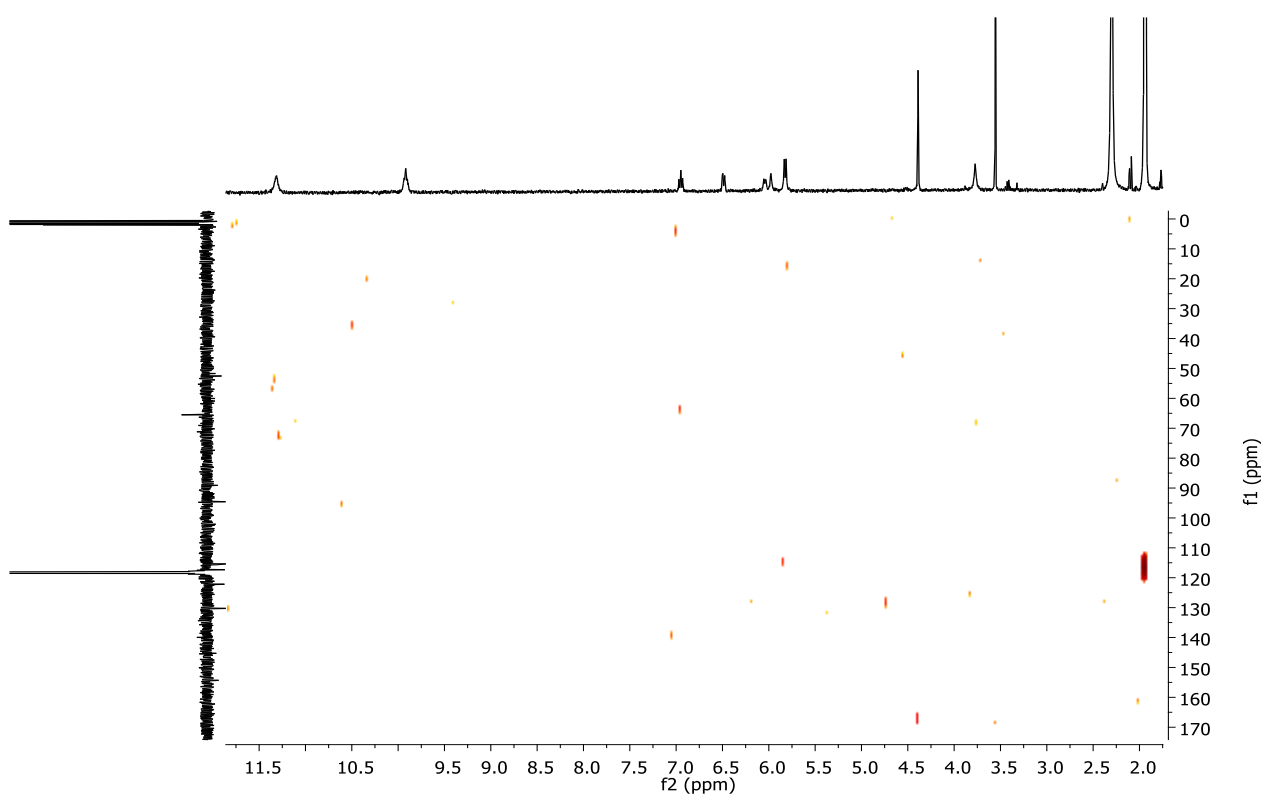
**Figura A.125.** Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  (APT) del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{3\text{ester}}]$ .

• **HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**



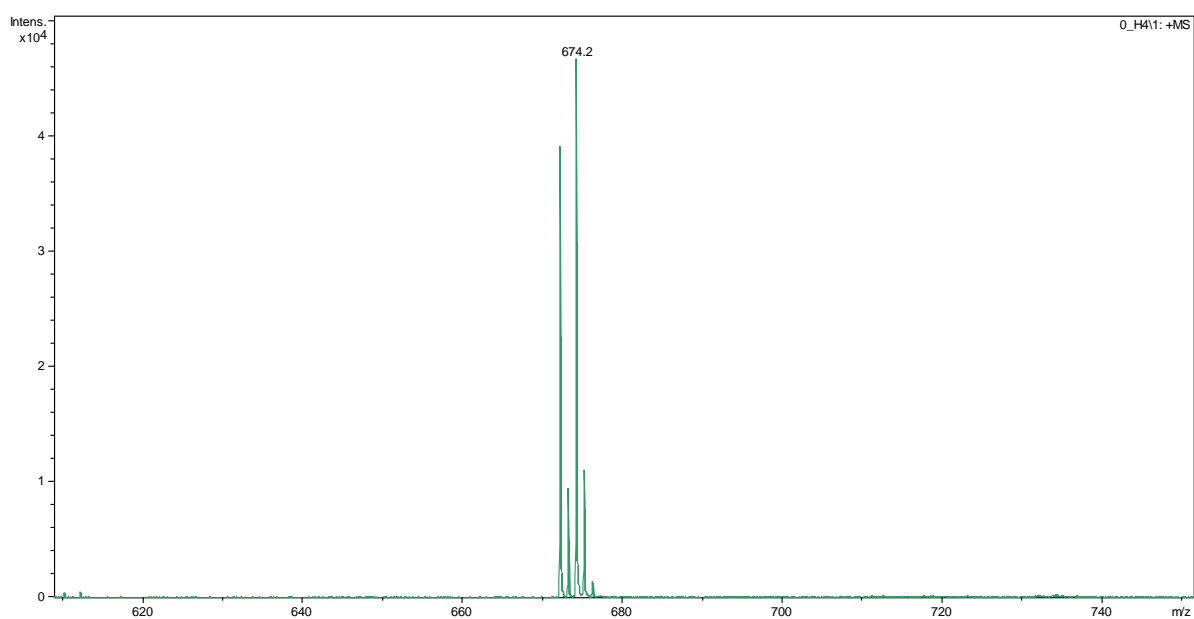
**Figura A.126.** Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{3\text{ester}}]$ .

- **HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**



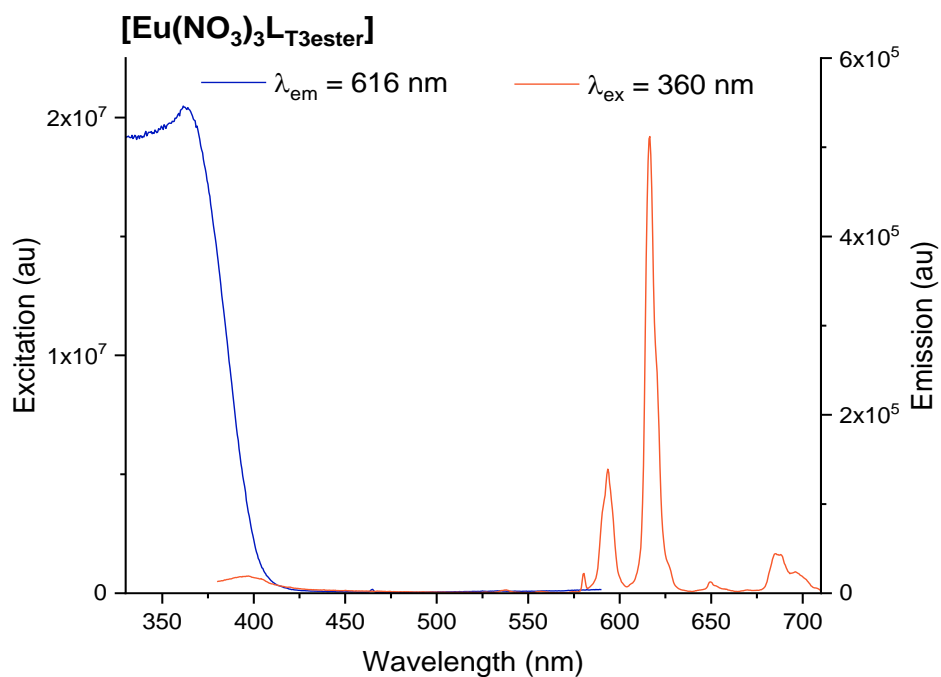
**Figura A.127.** Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_3\text{ester}]$ .

- **EM (MALDI $^+$ /DCTB)**



**Figura A.128.** Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LT}_3\text{ester}]$ .

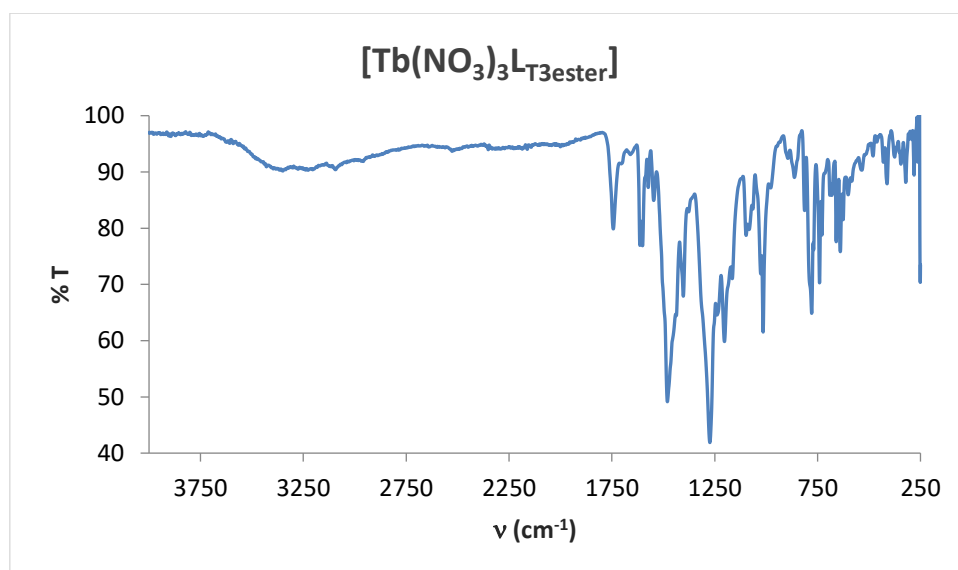
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.129.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3ester}}]$  a temperatura ambiente (RT) y en estado sólido.

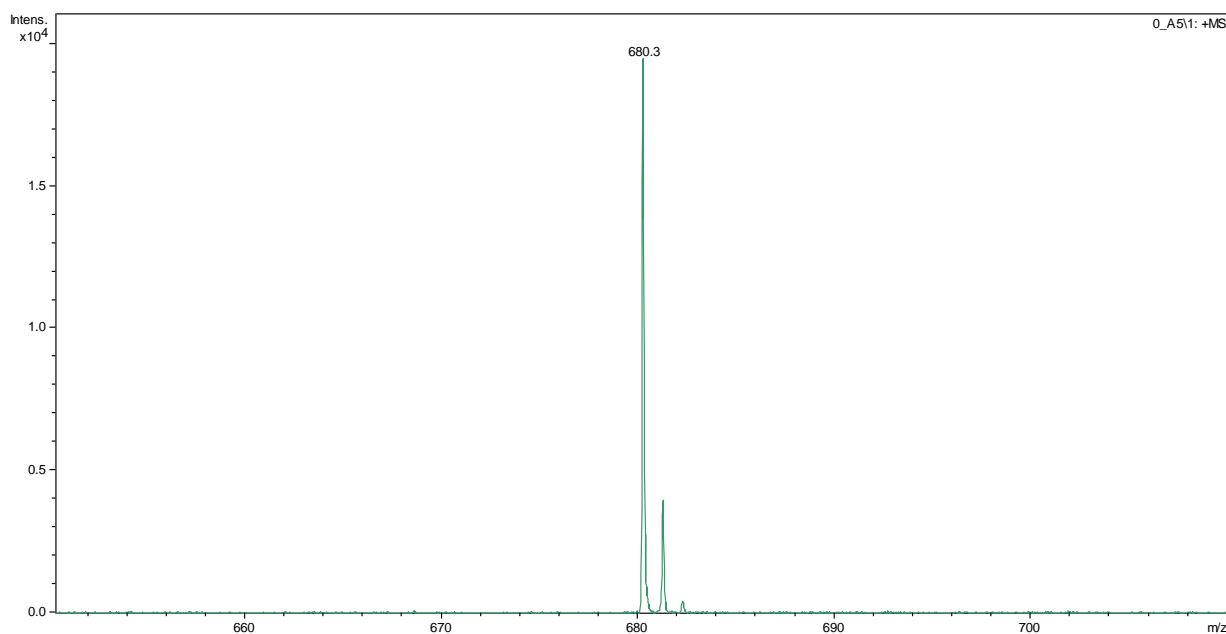
$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{metil-2-(3([2,2':6',2''\text{-terpiridin-4'-il)]-fenoxiacetato}) ([\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3ester}}])]$

- **Espectro IR.**



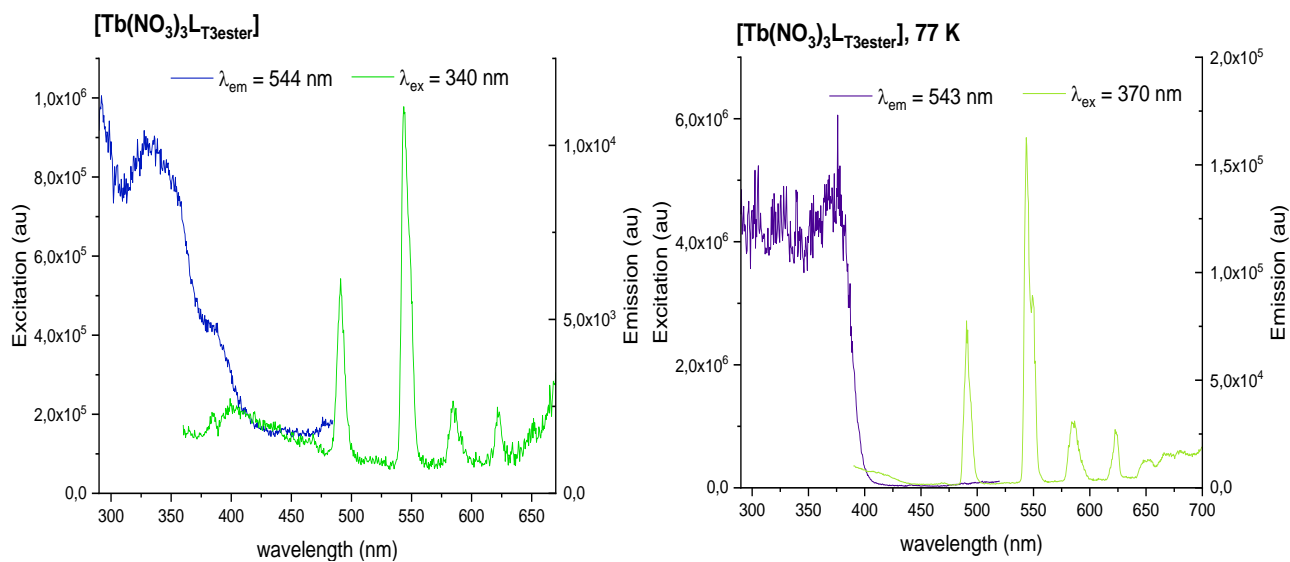
**Figura A.130.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3ester}}]$ .

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.131.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3ester}}]$ .

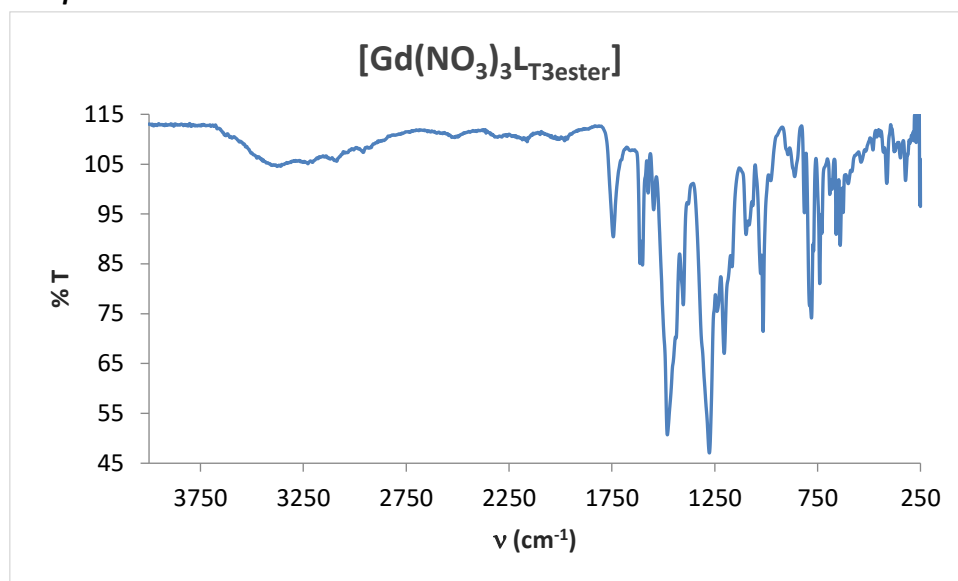
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.132.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{T3ester}}]$  en estado sólido, el gráfico de la izquierda presenta los espectros a temperatura ambiente (RT) y el de la derecha a 77 K.

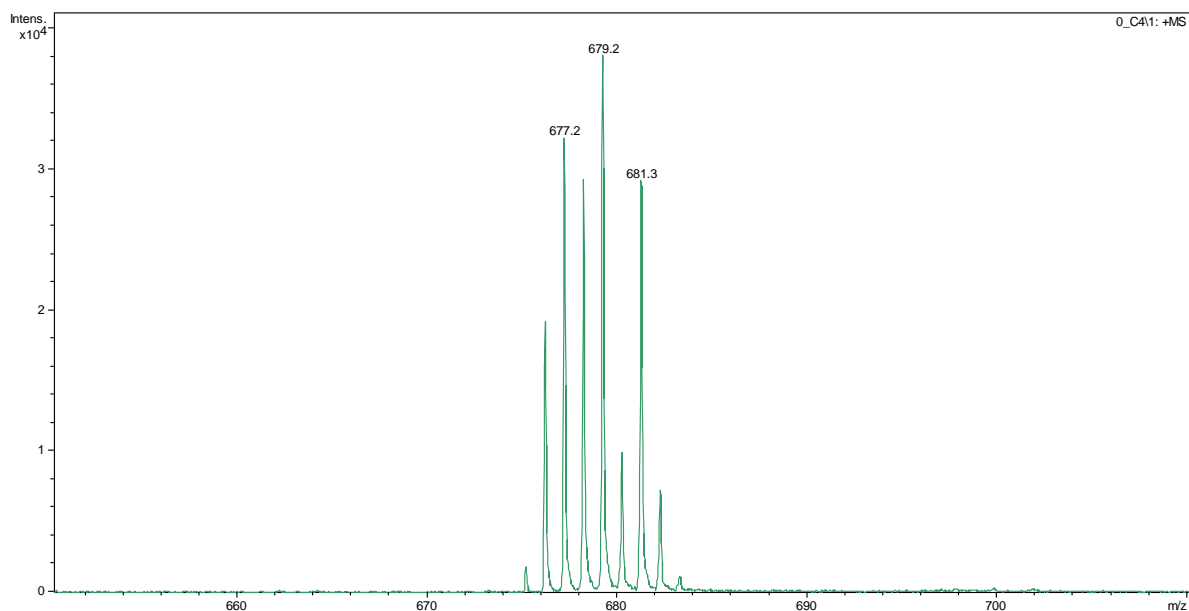
[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato) ([Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>)].

- **Espectro IR.**



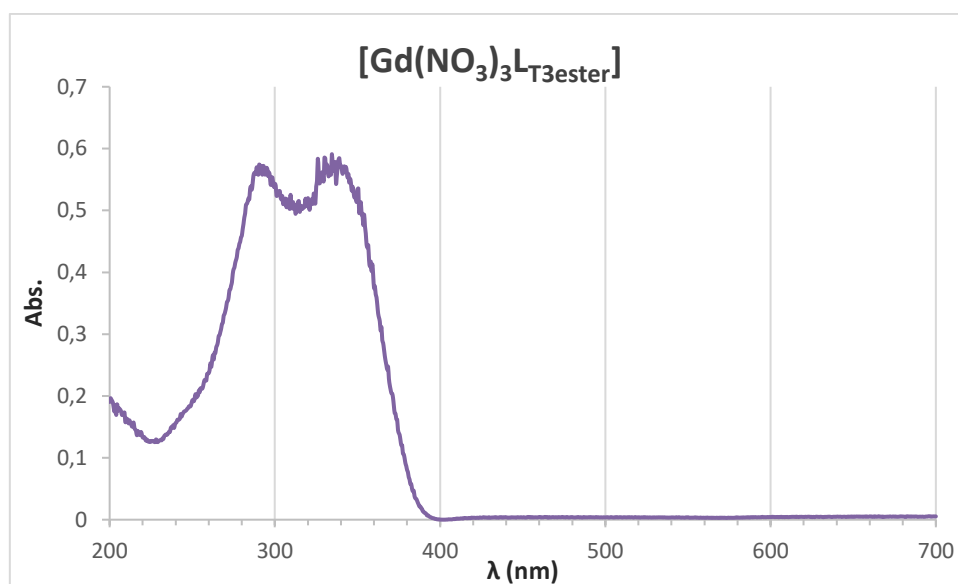
**Figura A.133.** Espectro IR del compuesto [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>].

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



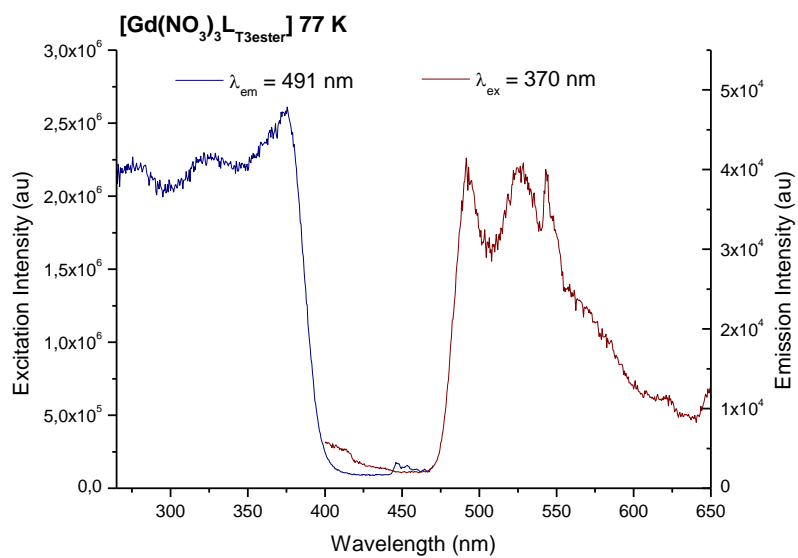
**Figura A.134.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>].

- **Espectro UV.**



**Figura A.135.** Espectro UV del compuesto  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3] \cdot 3\text{L-T3ester}$ .

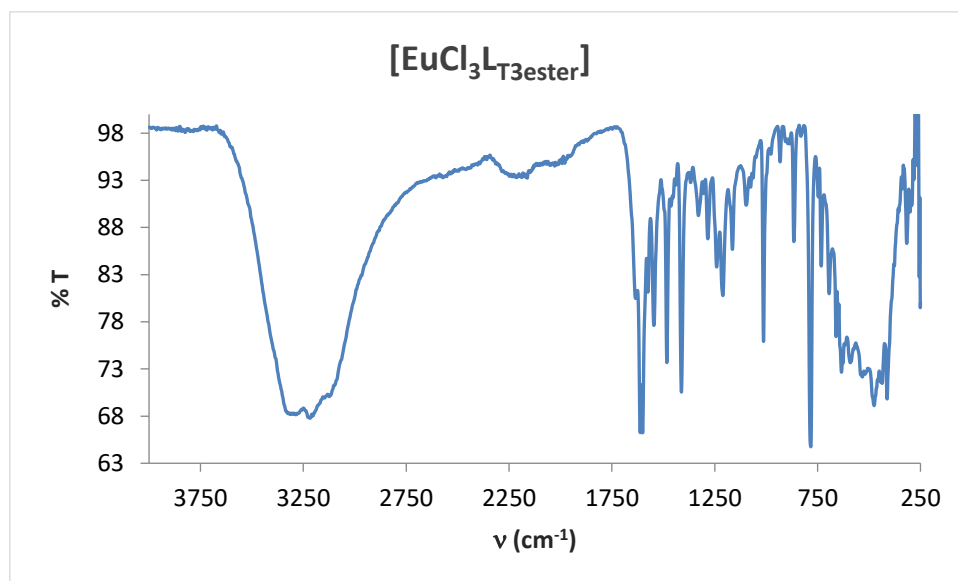
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.136.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3] \cdot 3\text{L-T3ester}$  a baja temperatura (77 K) y en estado sólido.

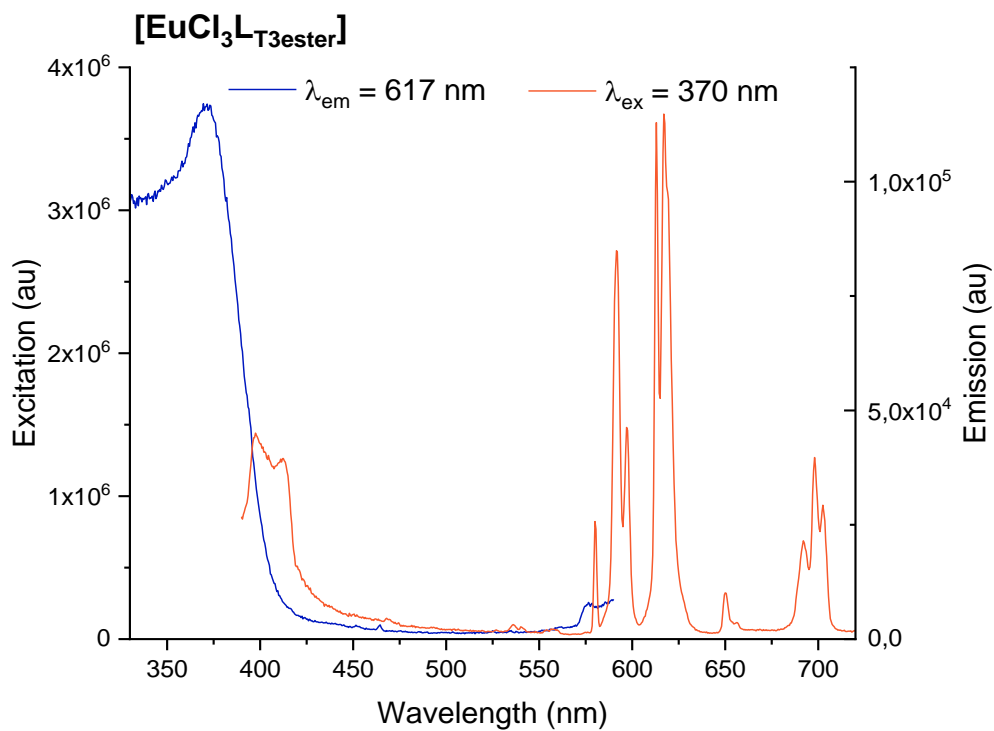
[EuCl<sub>3</sub>(metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato) ([EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>)].

- **Espectro IR.**



**Figura A.137.** Espectro IR del compuesto [EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>].

- **Espectro de excitación y emisión.**

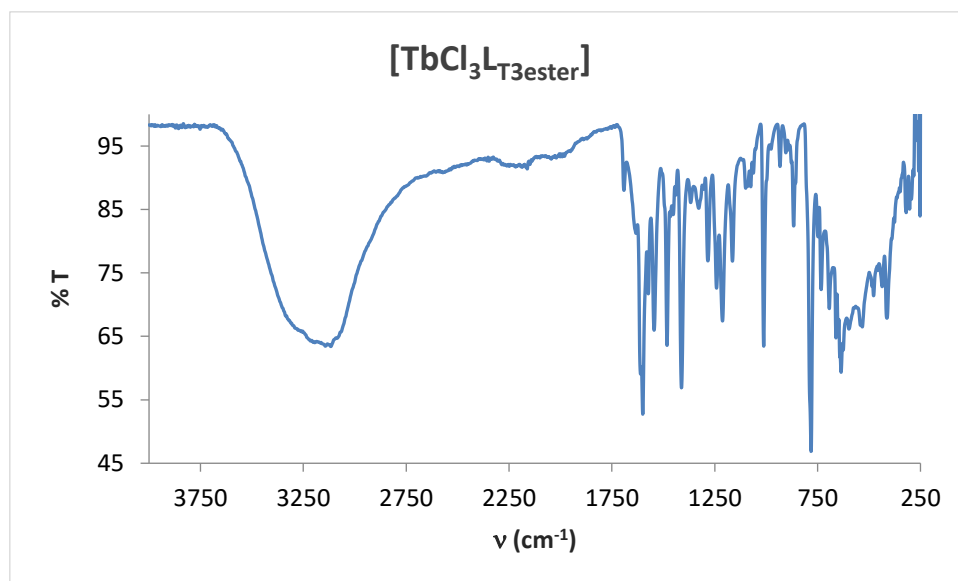


**Figura A.138.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) del compuesto [EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>] a temperatura ambiente (RT) y en estado sólido.



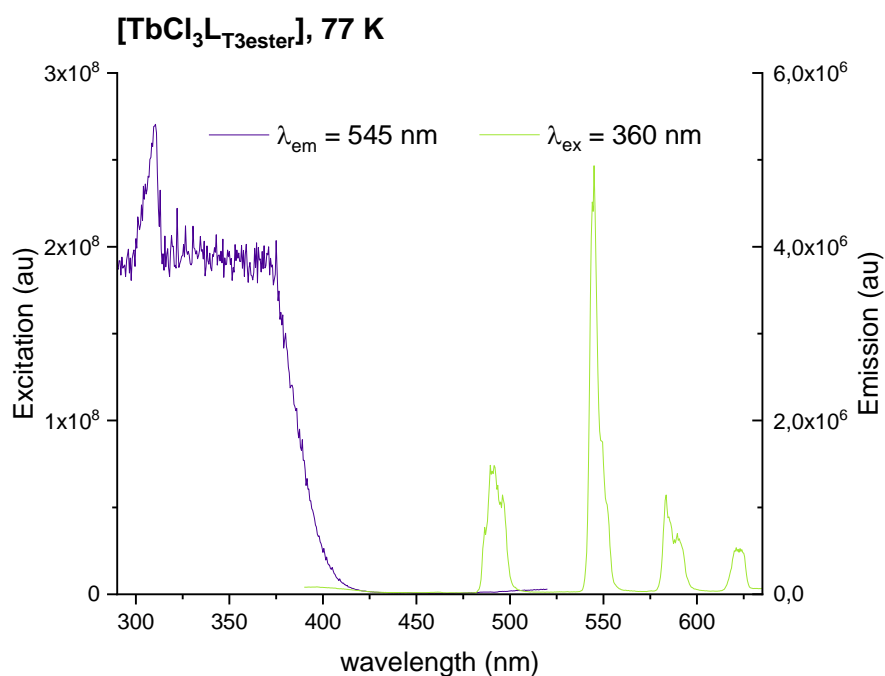
[TbCl<sub>3</sub>(metil-2-(3([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il))-fenoxiacetato) ([TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>)].

- Espectro IR.***



**Figura A.139.** Espectro IR del compuesto [TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>].

- Espectro de excitación y emisión.***

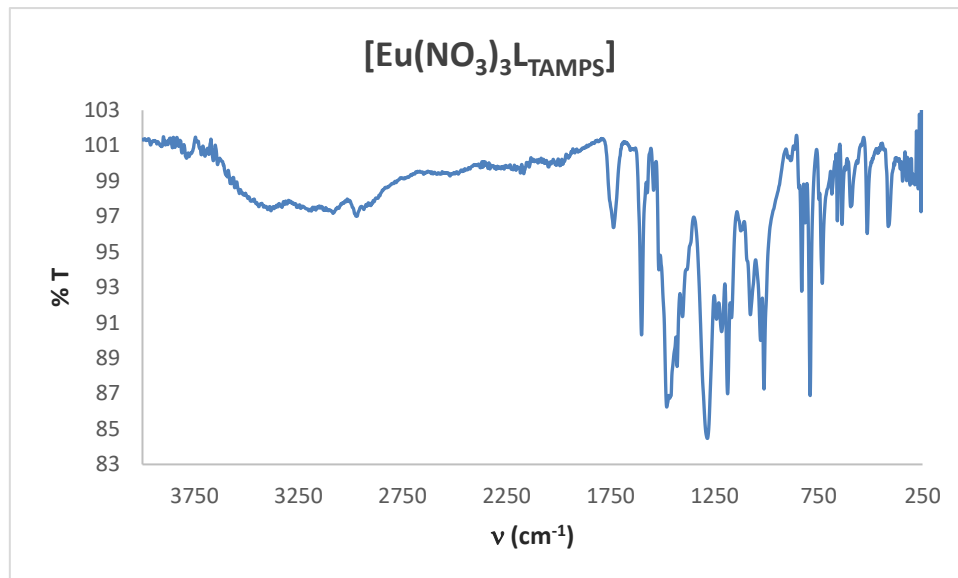


**Figura A.140.** Espectro de excitación y emisión del compuesto [TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>] en estado sólido y obtenido a 77 K. A temperatura ambiente no se observa emisión.

**Derivados de  $L_{TAMPS}$ .**

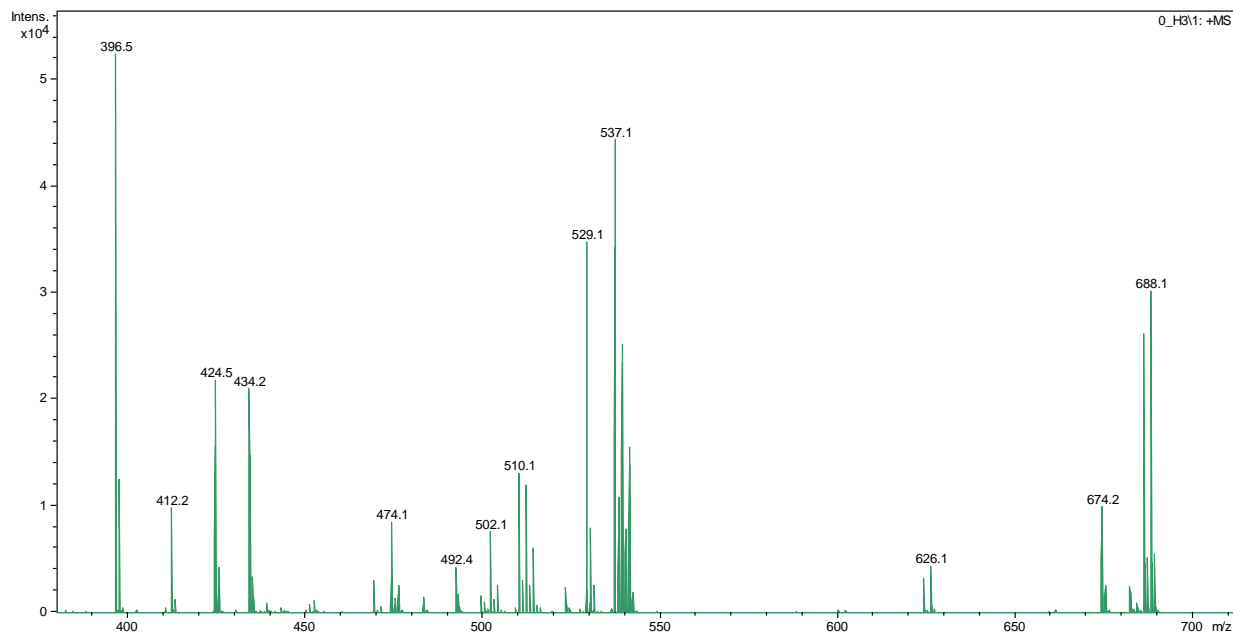
$[Eu(NO_3)_3(3\text{-trimetoxisililpropil})\text{-}[4'\text{-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida}] ([Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}])$ .

• **Espectro IR.**



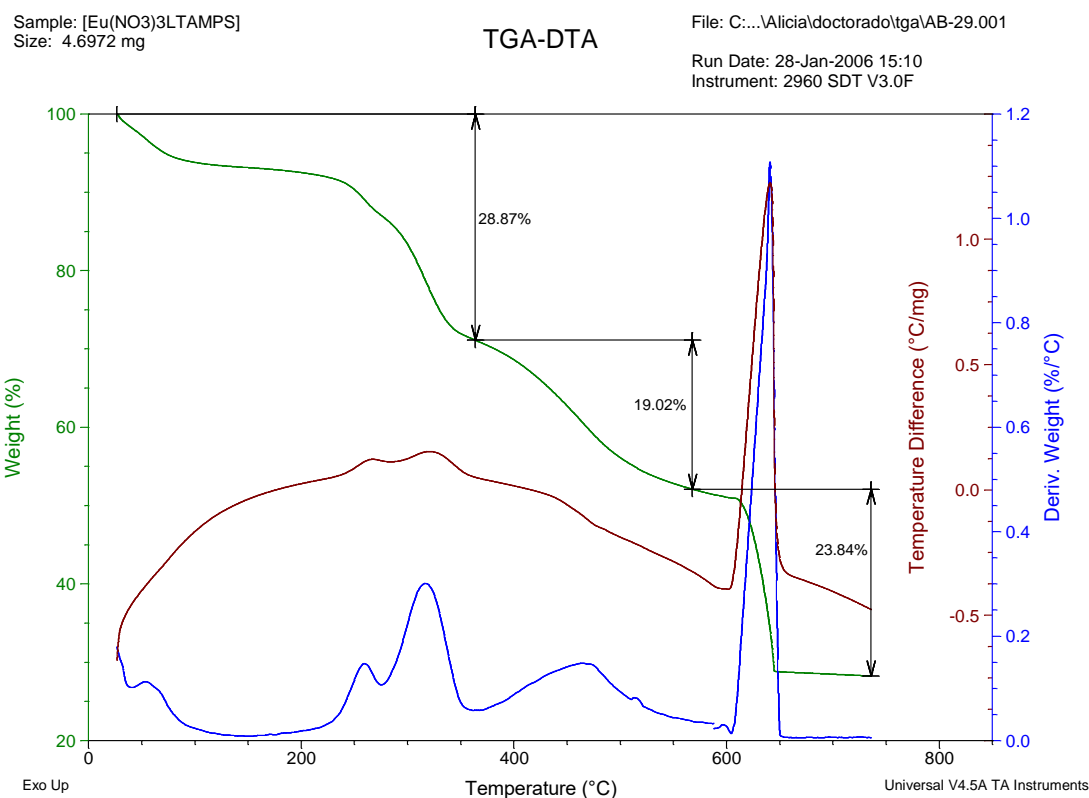
**Figura A.141.** Espectro IR del compuesto  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ .

• **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



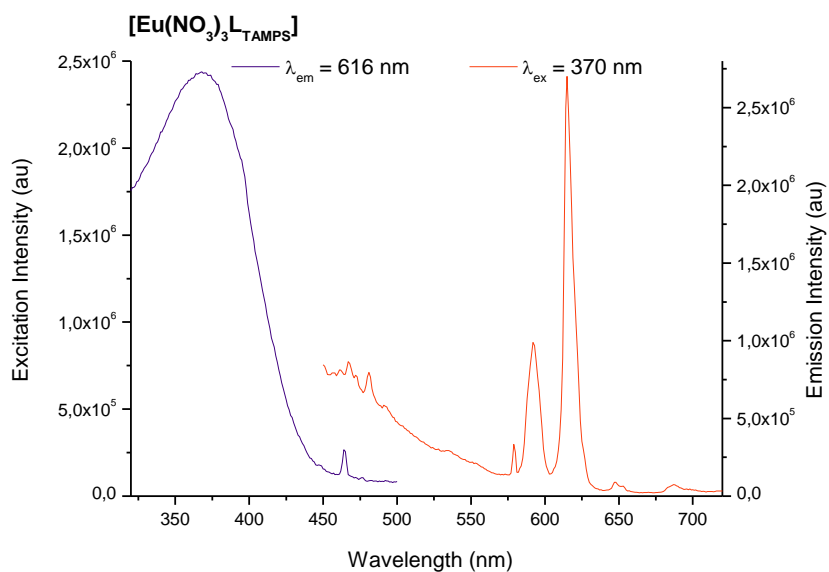
**Figura A.142.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ .

- TGA.**



**Figura A.143.** TGA del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LTAMPS}]$ .

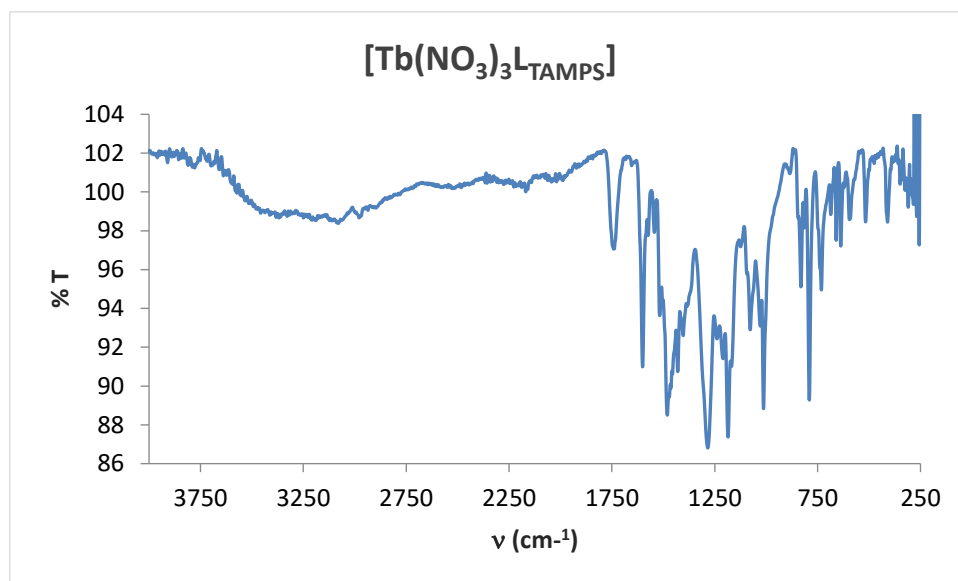
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.144.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{LTAMPS}]$  a temperatura ambiente (RT) y en estado sólido.

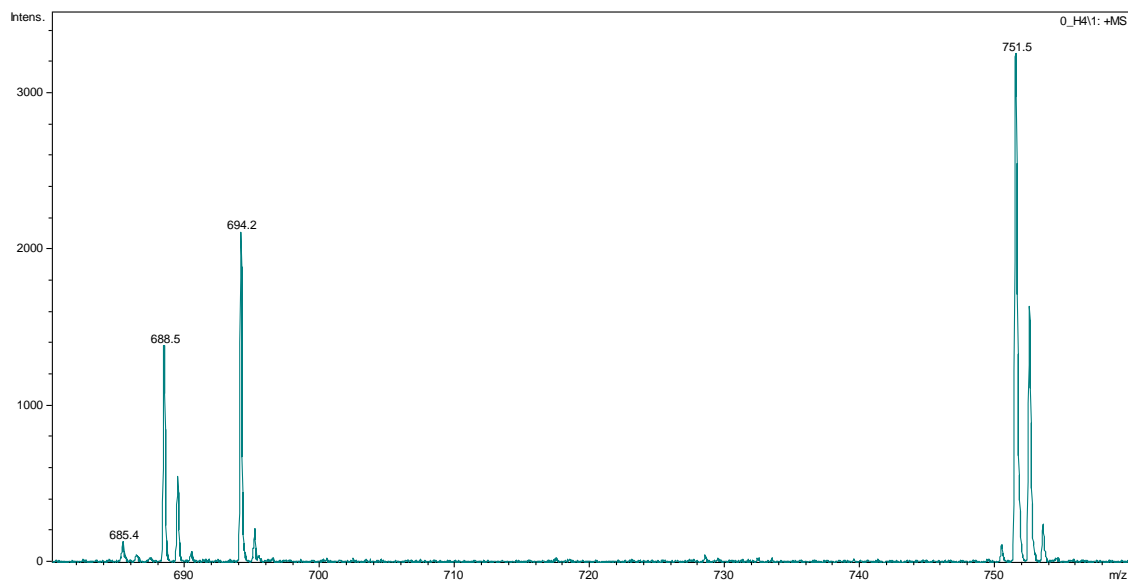
[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>]).

- **Espectro IR.**



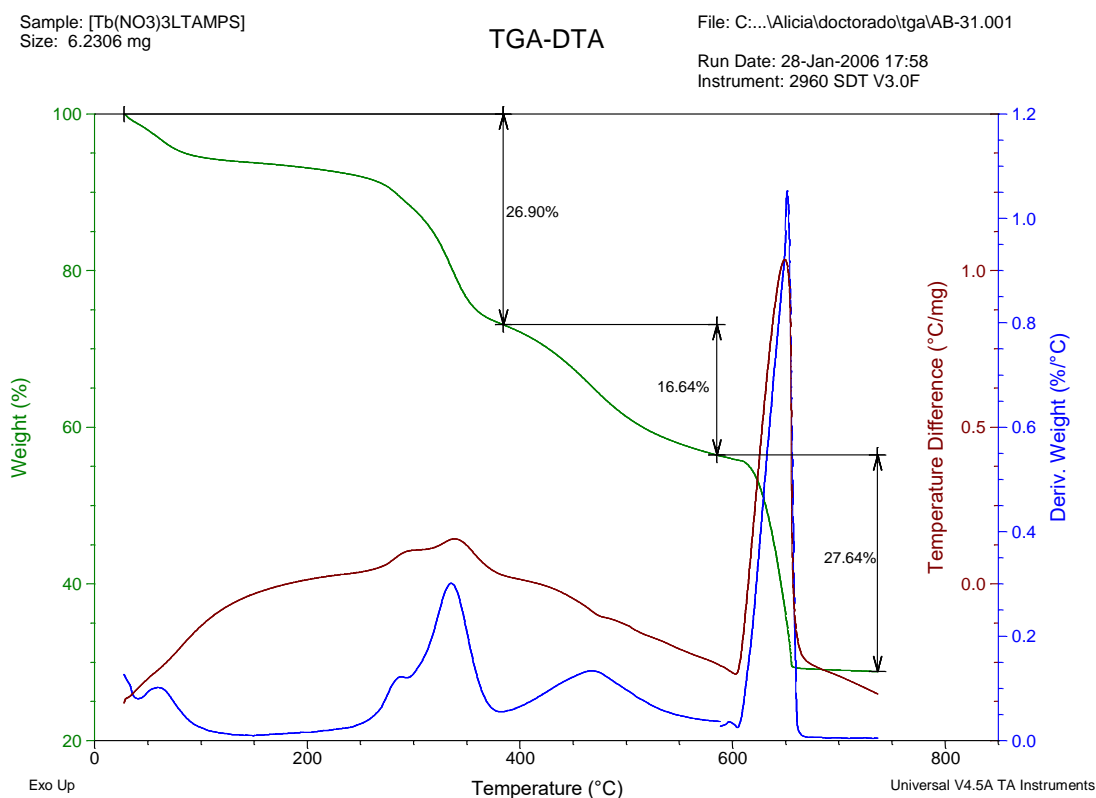
**Figura A.145.** Espectro IR del compuesto [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



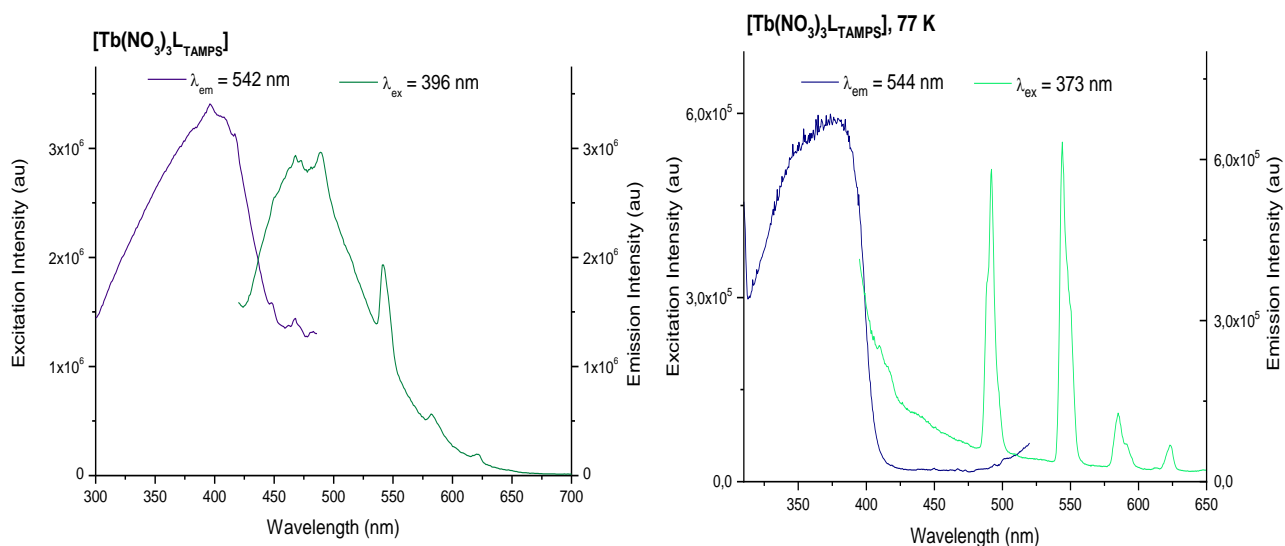
**Figura A.146.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

- **TGA.**



**Figura A.147.** TGA del compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LTAMPS}]$ .

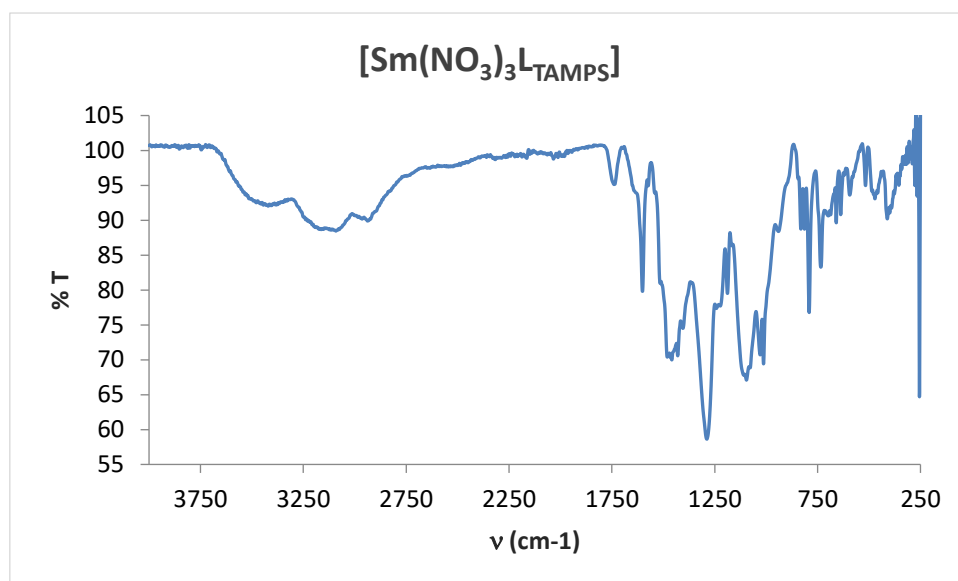
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.148.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{LTAMPS}]$  en estado sólido, siendo el gráfico de la izquierda el que corresponde a los espectros obtenidos a temperatura ambiente (RT) y el de la derecha a 77 K.

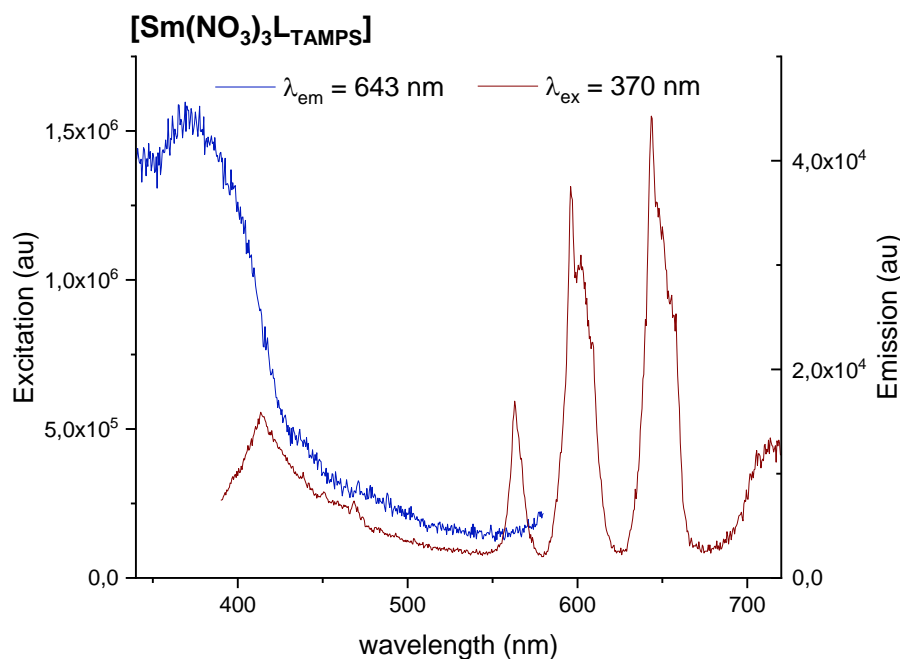
[Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida]  
([Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>]).

- ***Espectro IR.***



**Figura A.149.** Espectro IR del compuesto [Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

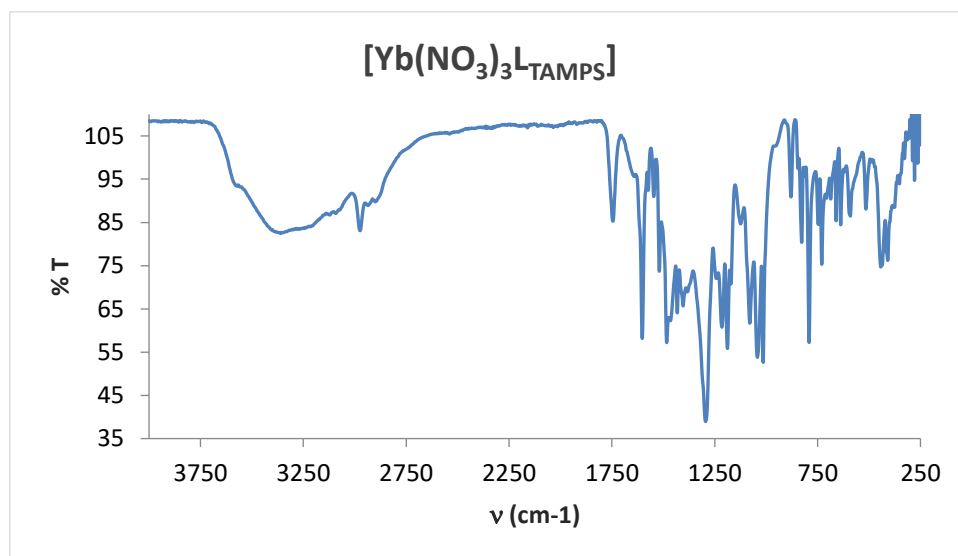
- ***Espectro de excitación y emisión.***



**Figura A.150.** Espectro de excitación y emisión de [Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] a temperatura ambiente (RT) y en estado sólido.

[Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>]).

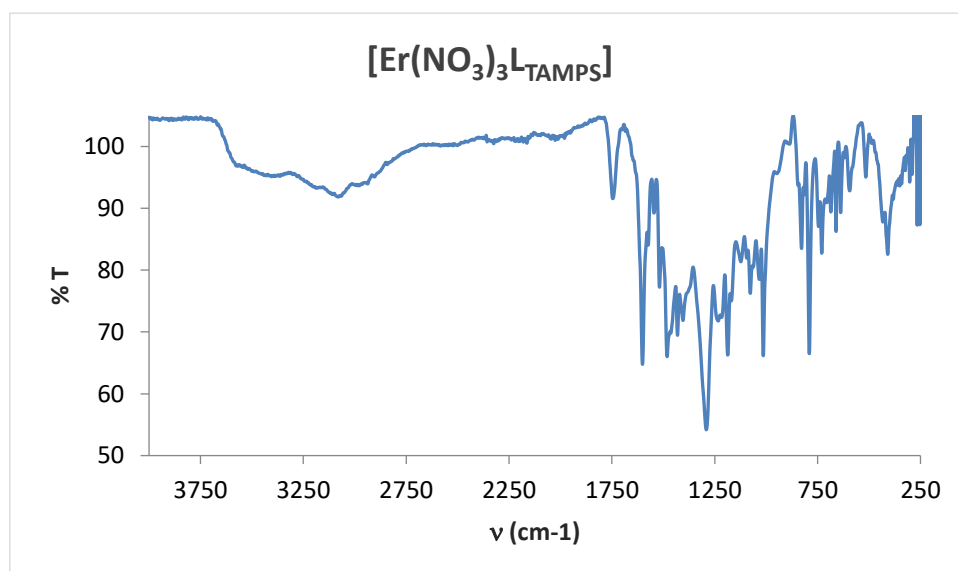
- ***Espectro IR.***



**Figura A.151.** Espectro IR del compuesto [Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

[Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>]).

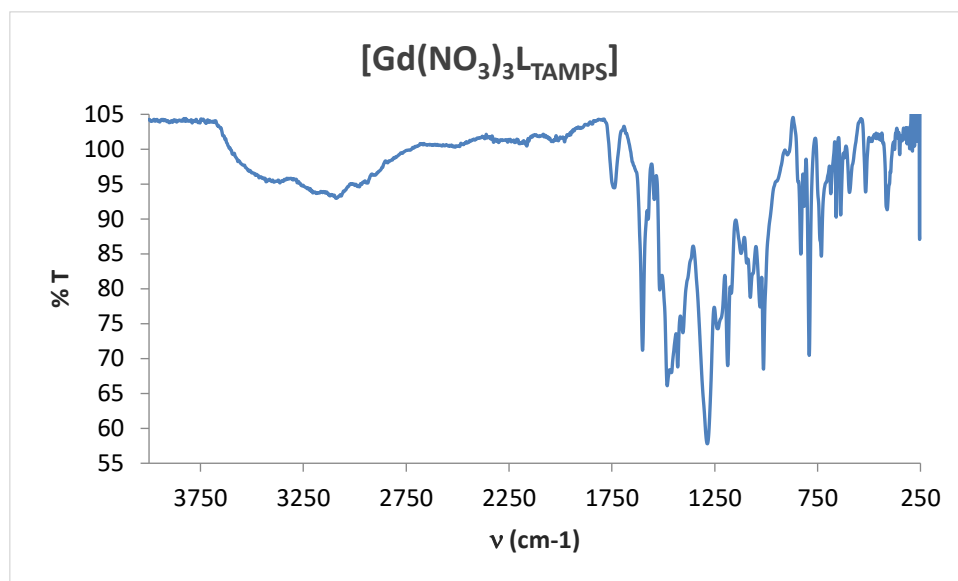
- ***Espectro IR.***



**Figura A.152.** Espectro IR del compuesto [Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

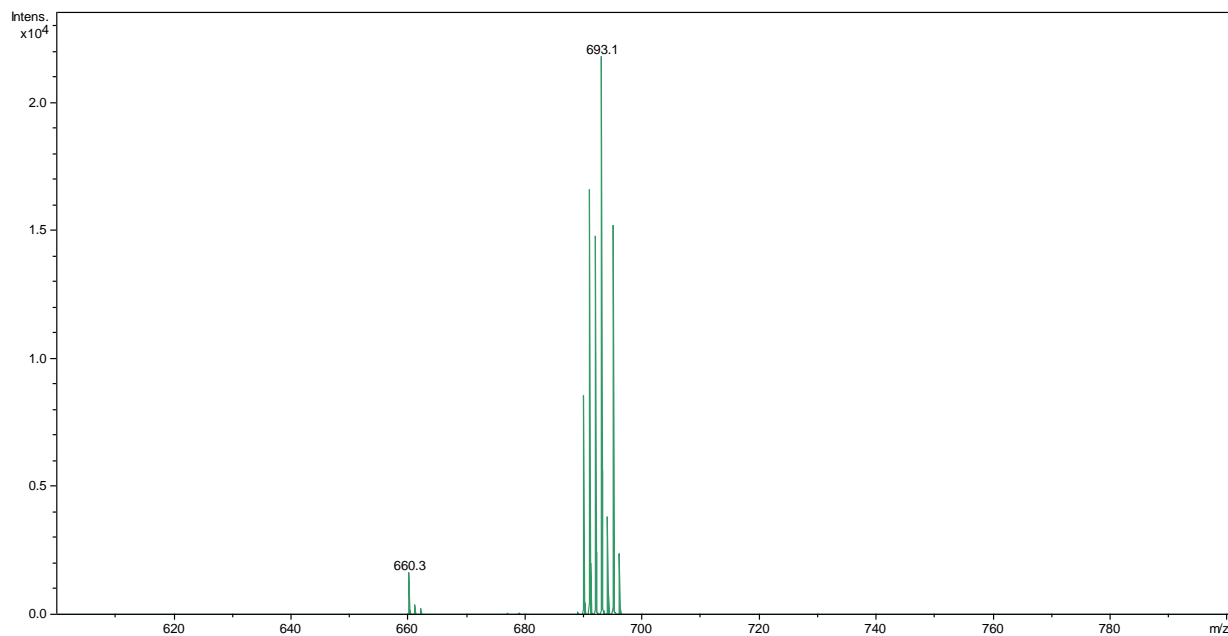
[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>]).

- ***Espectro IR.***



**Figura A.153.** Espectro IR del compuesto [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

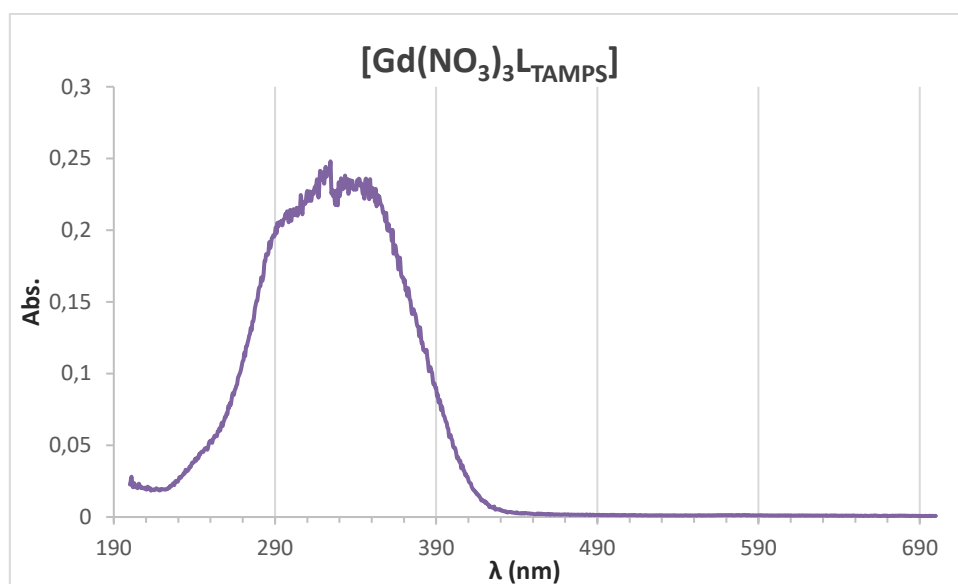
- ***EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)***



**Figura A.154.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

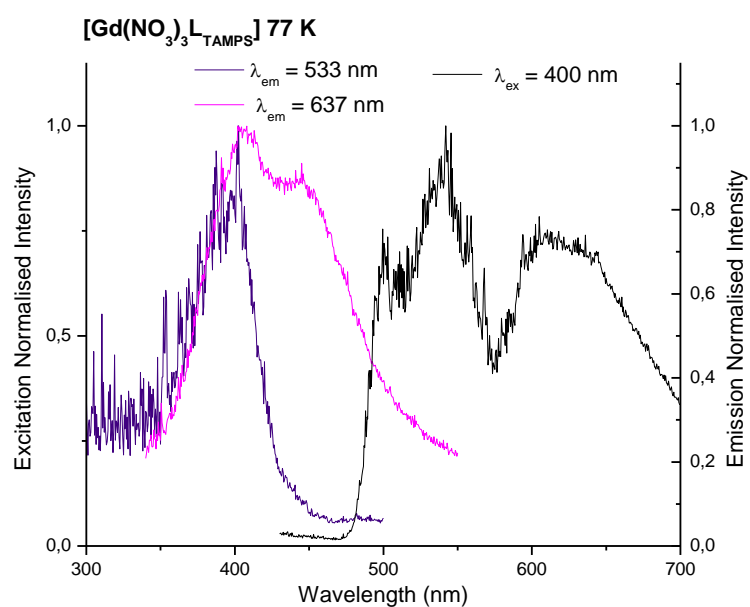


- **Espectro UV.**



**Figura A.155.** Espectro UV del compuesto  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3]_3\text{L}_{\text{TAMPS}}$ .

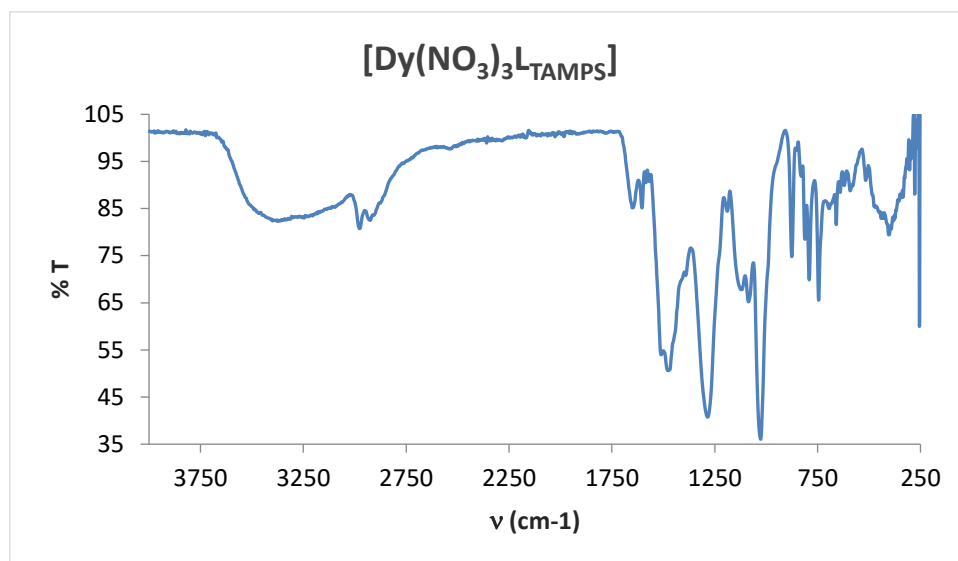
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.156.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3]_3\text{L}_{\text{TAMPS}}$  a baja temperatura (77 K) y en estado sólido.

[Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>]).

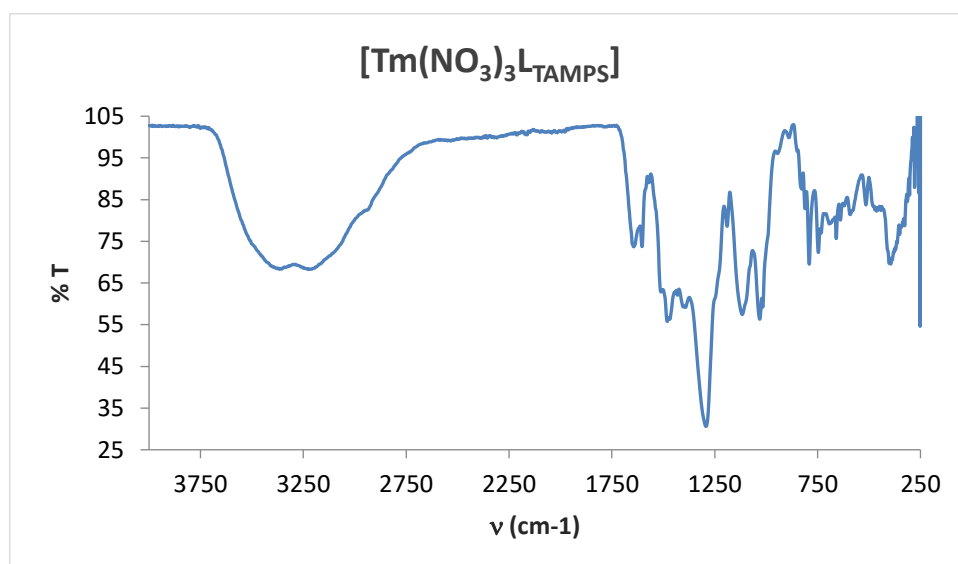
- ***Espectro IR.***



**Figura A.157.** Espectro IR del compuesto [Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

[Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>]).

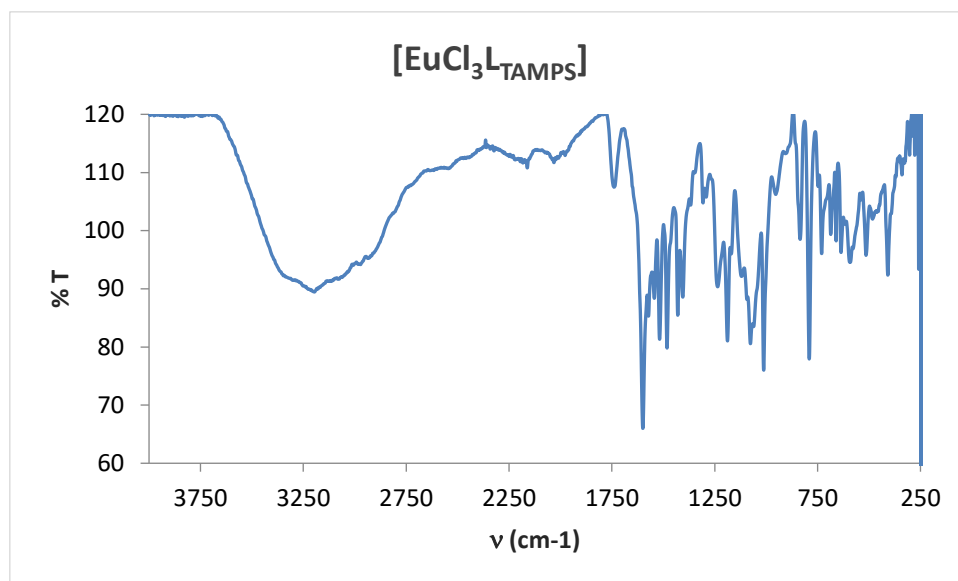
- ***Espectro IR.***



**Figura A.158.** Espectro IR del compuesto [Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

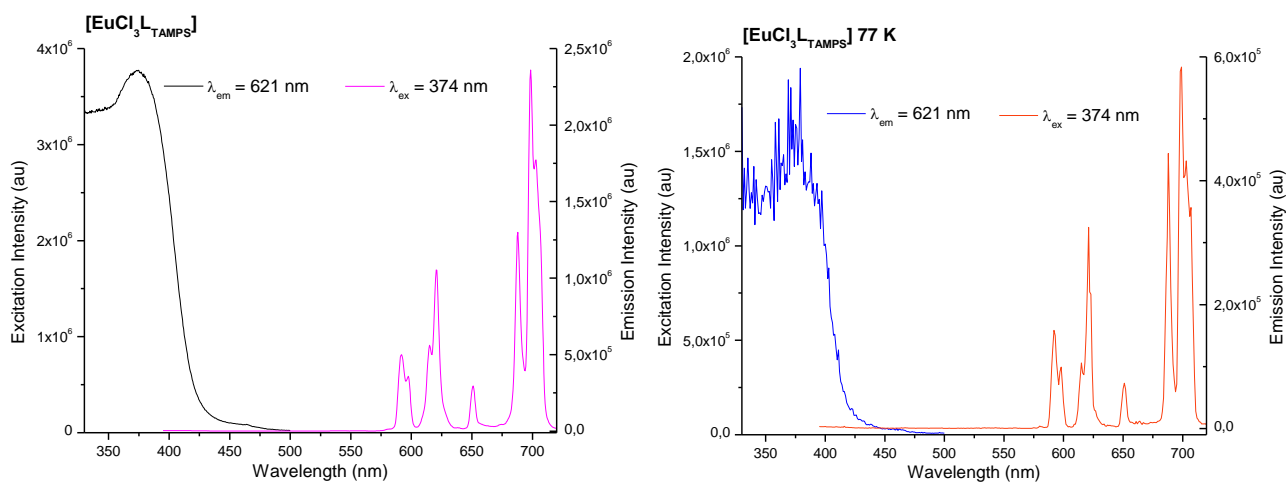
[EuCl<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([EuCl<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>]).

- **Espectro IR.**



**Figura A.159.** Espectro IR del compuesto [EuCl<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

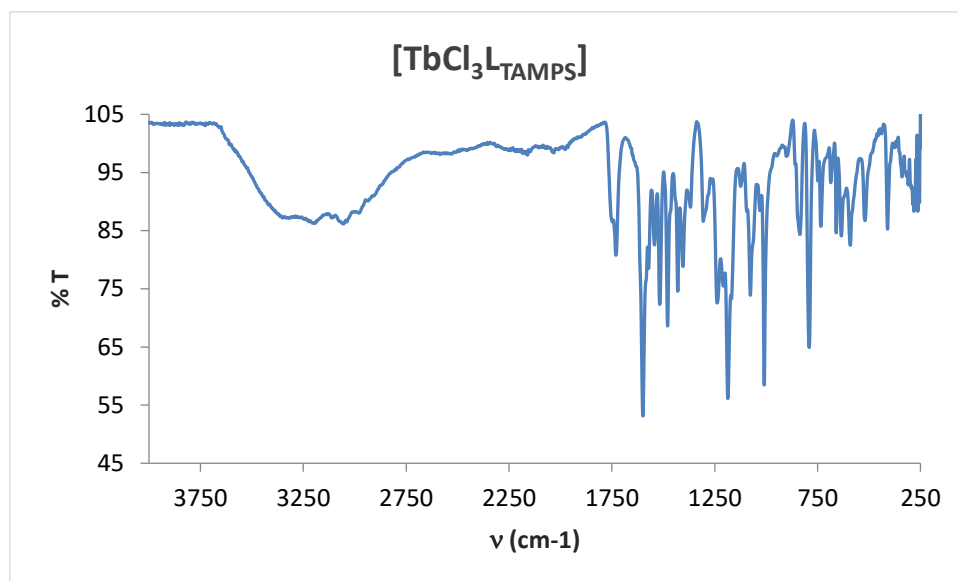
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.n160.** Espectro de excitación y emisión de [EuCl<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] en estado sólido, a temperatura ambiente (RT) el gráfico de la izquierda y a baja temperatura (77 K) el de la derecha.

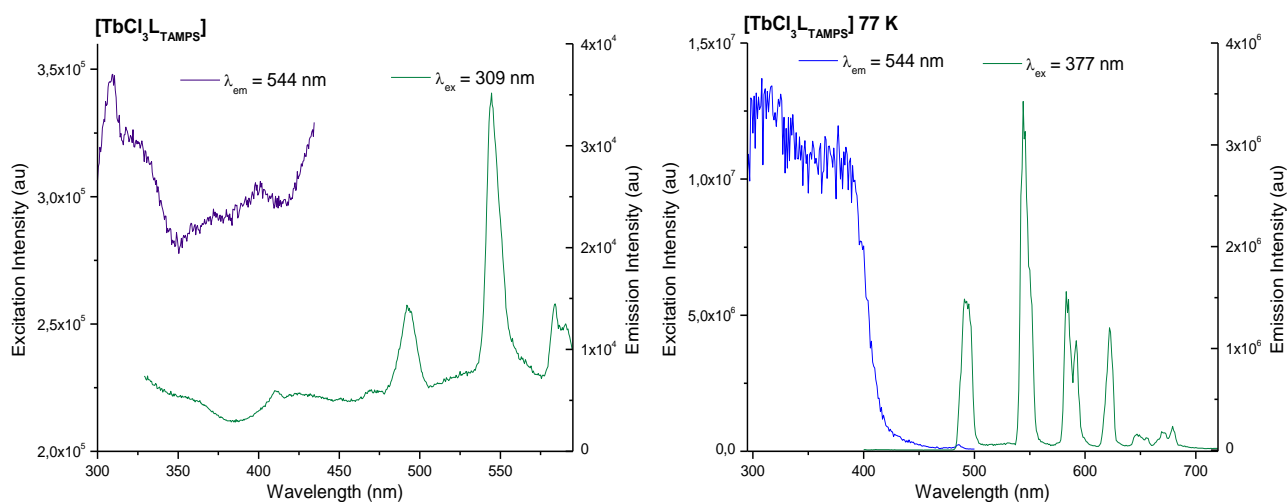
[TbCl<sub>3</sub>(3-trimetoxisililpropil)-[4'-(4-oxifenil)-2',2':6',2''-terpiridin]acetamida] ([TbCl<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>]).

- Espectro IR.**



**Figura A.161.** Espectro IR del compuesto [TbCl<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

- Espectro de excitación y emisión.**

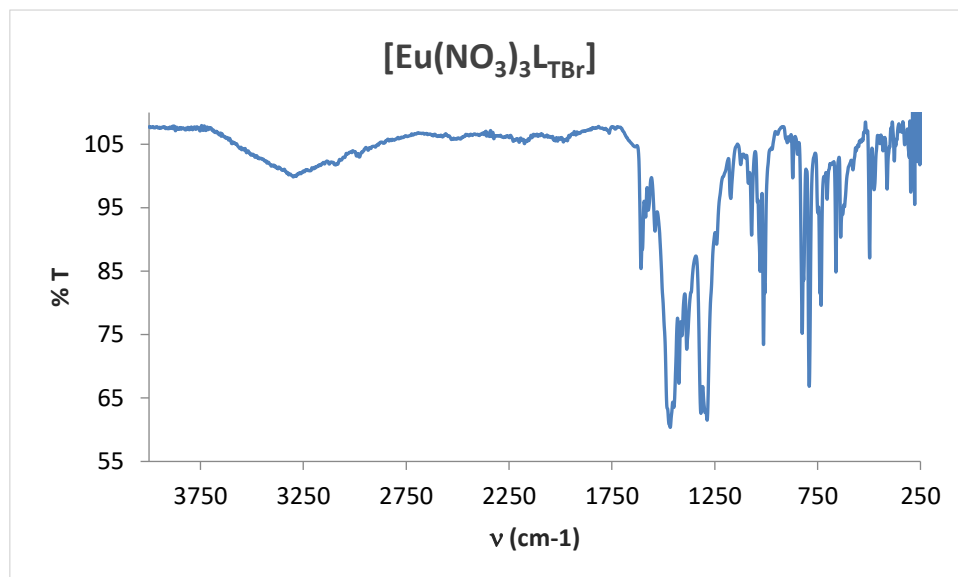


**Figura A.162.** Espectro de excitación y emisión de [TbCl<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>] en estado sólido, a temperatura ambiente (RT) el gráfico de la izquierda y a baja temperatura (77 K) el de la derecha.

**Derivados de  $L_{TBr}$ .**

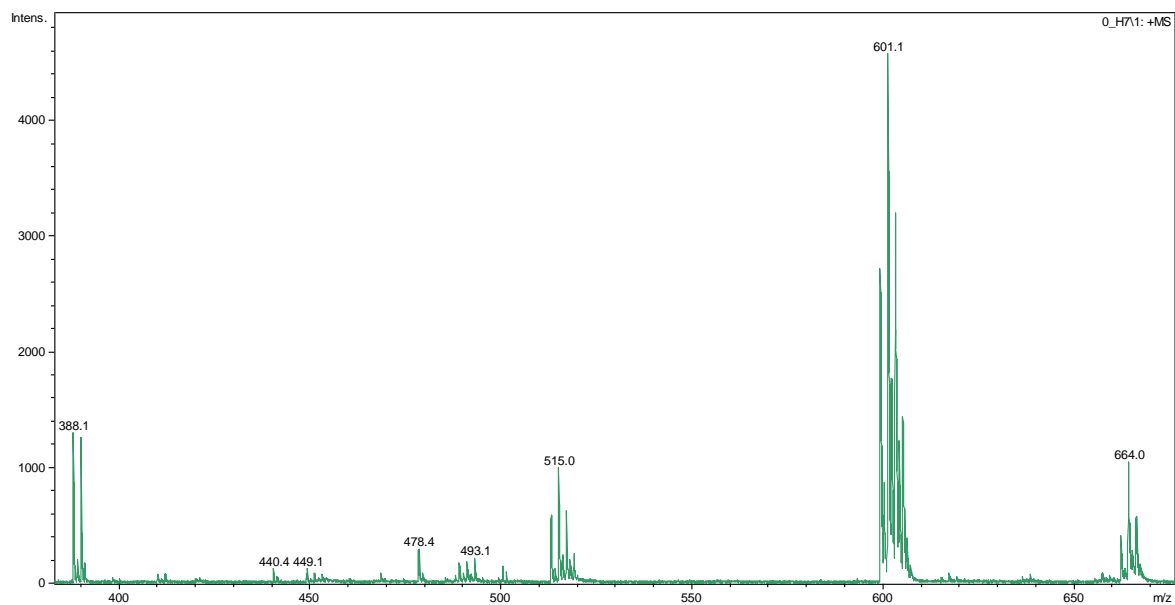
$[Eu(NO_3)_3(4'-(4\text{-bromofenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})] ([Eu(NO_3)_3L_{TBr})]$ .

- Espectro IR.**



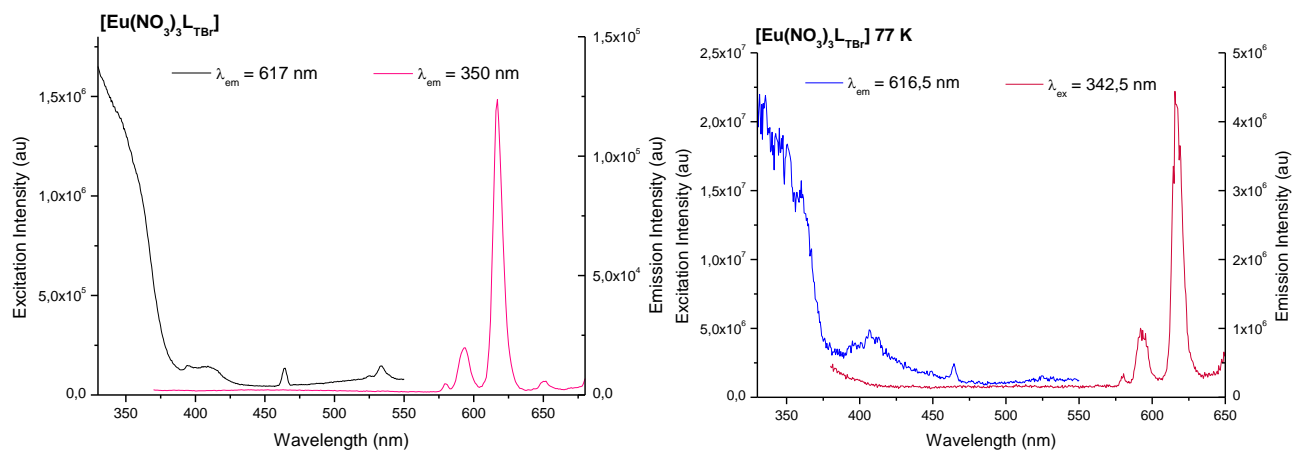
**Figura A.163.** Espectro IR del compuesto  $[Eu(NO_3)_3L_{TBr}]$ .

- EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.164.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[Eu(NO_3)_3L_{TBr}]$ .

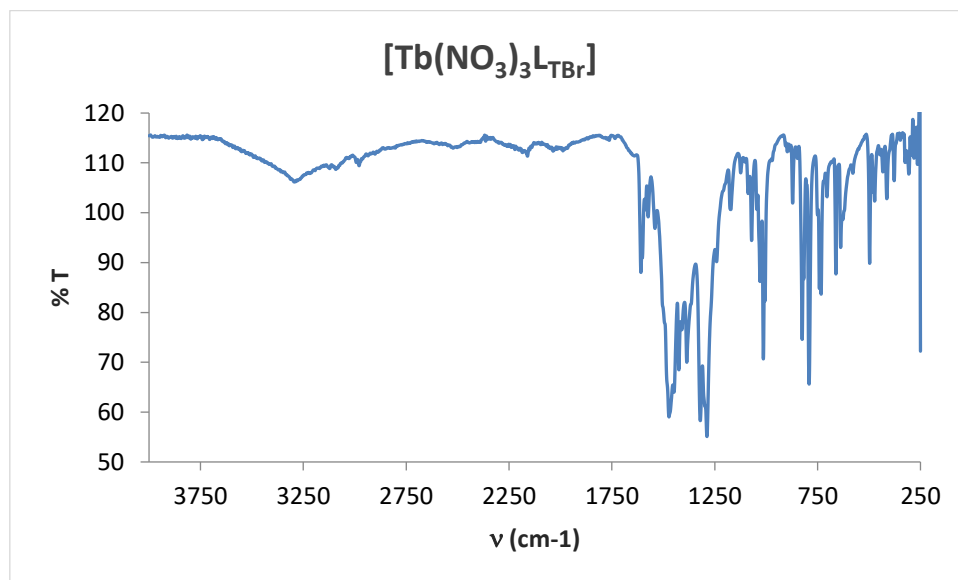
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.165.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{L}_{\text{TBr}}$  en estado sólido, a temperatura ambiente (RT) el gráfico de la izquierda y a baja temperatura (77 K) el de la derecha.

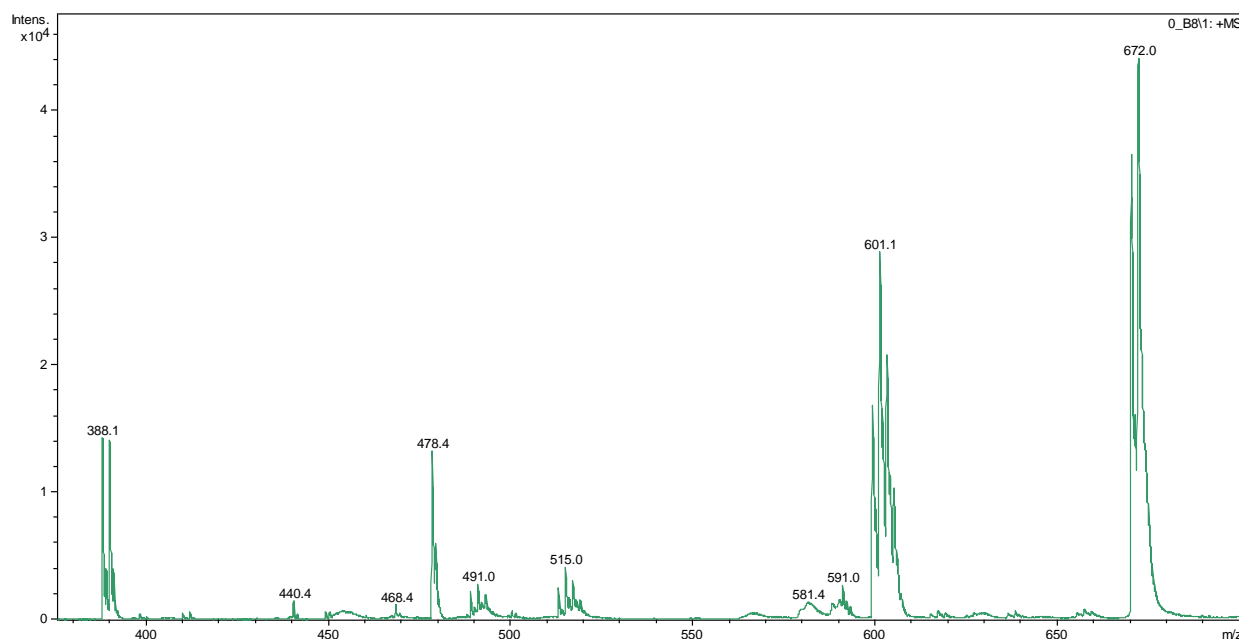
$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(4'-(4\text{-bromofenil})-2,2':6',2''\text{-terpiridina})] ([\text{Tb}(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{L}_{\text{TBr}})]$ .

- **Espectro IR.**



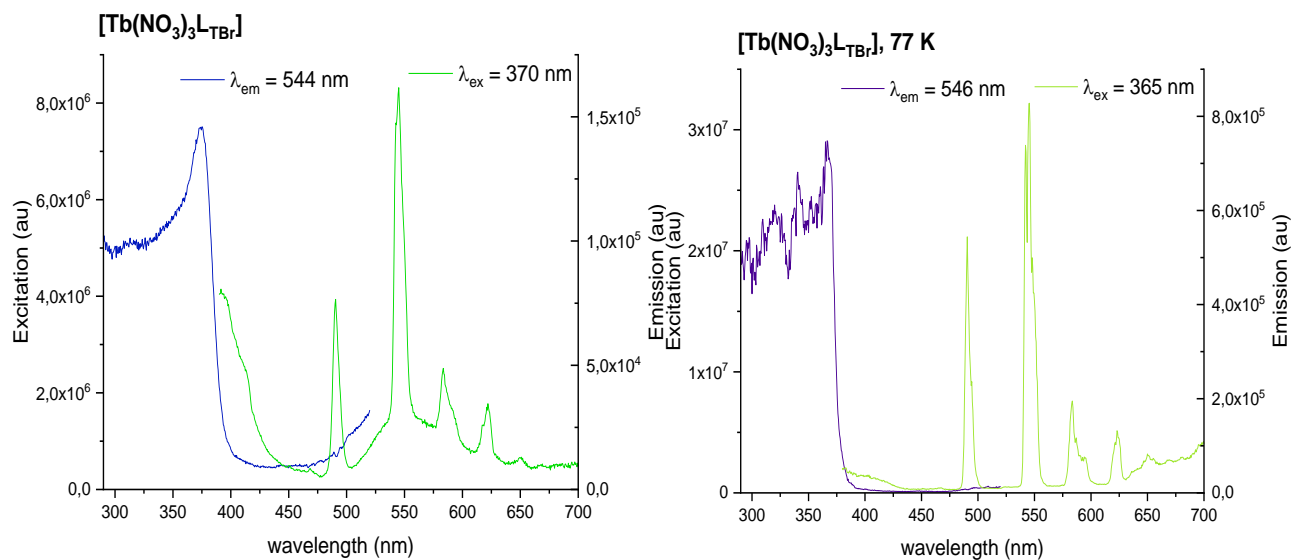
**Figura A.166.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{L}_{\text{TBr}}$ .

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.167.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L-TBr}]$ .

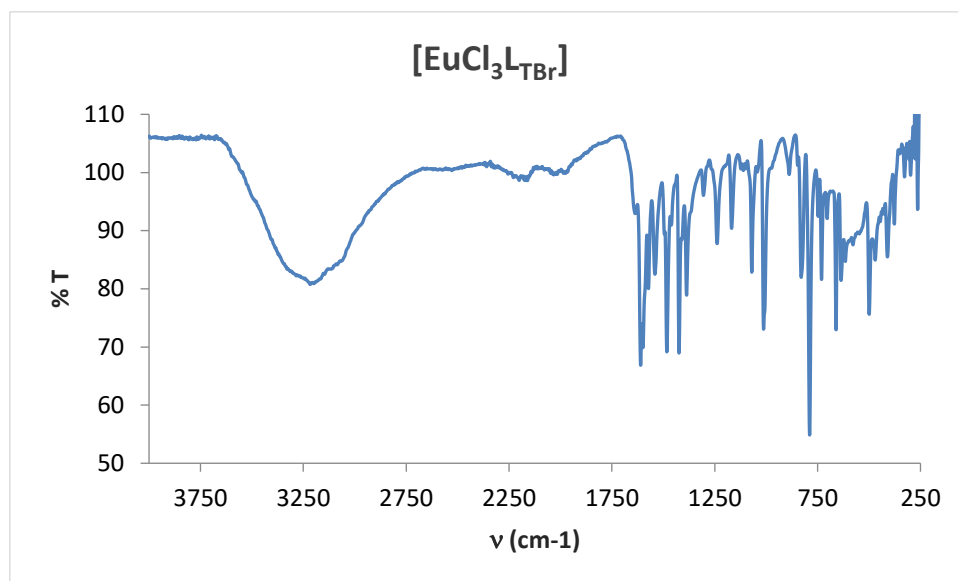
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.168.** Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L-TBr}]$  en estado sólido, el gráfico de la izquierda obtenido a temperatura ambiente (RT) y el de la derecha a 77 K.

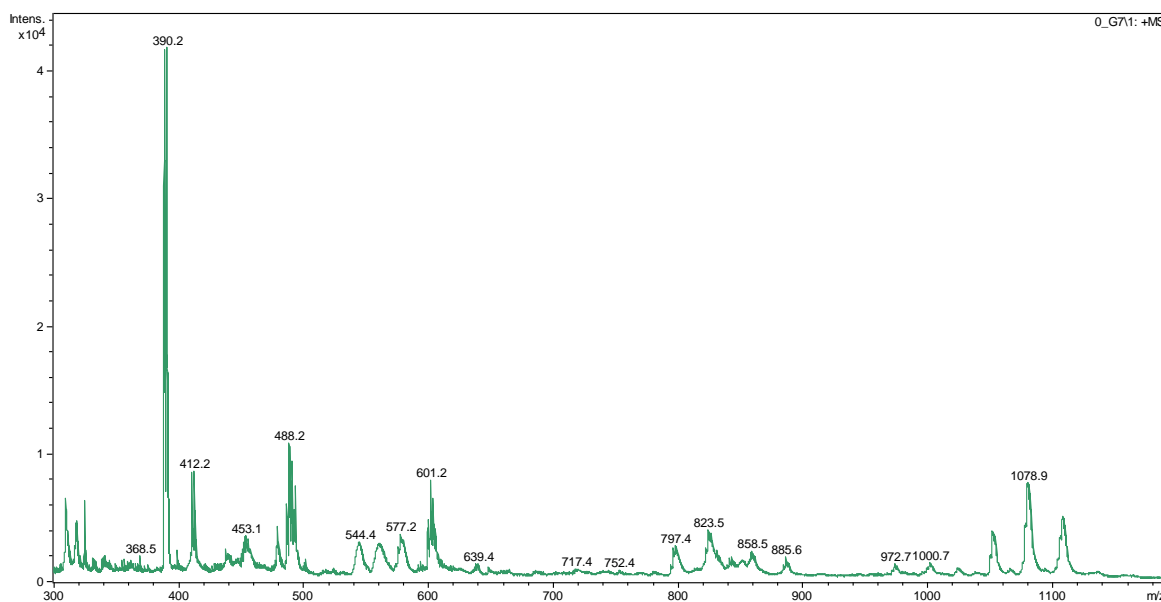
[EuCl<sub>3</sub>(4'-(4-bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([EuCl<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>)].

- ***Espectro IR.***



**Figura A.169.** Espectro IR del compuesto [EuCl<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>].

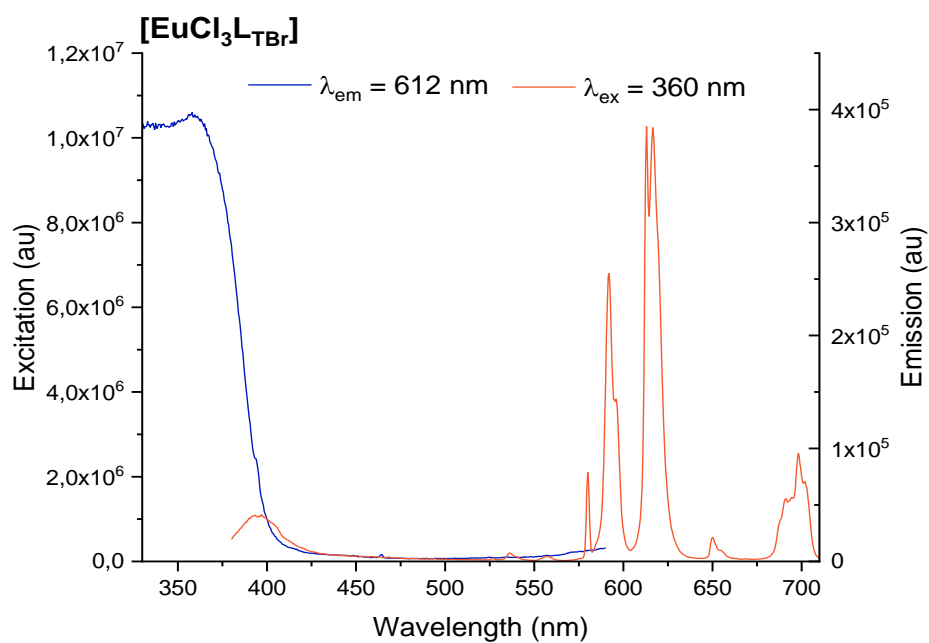
- ***EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)***



**Figura A.170.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [EuCl<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>].



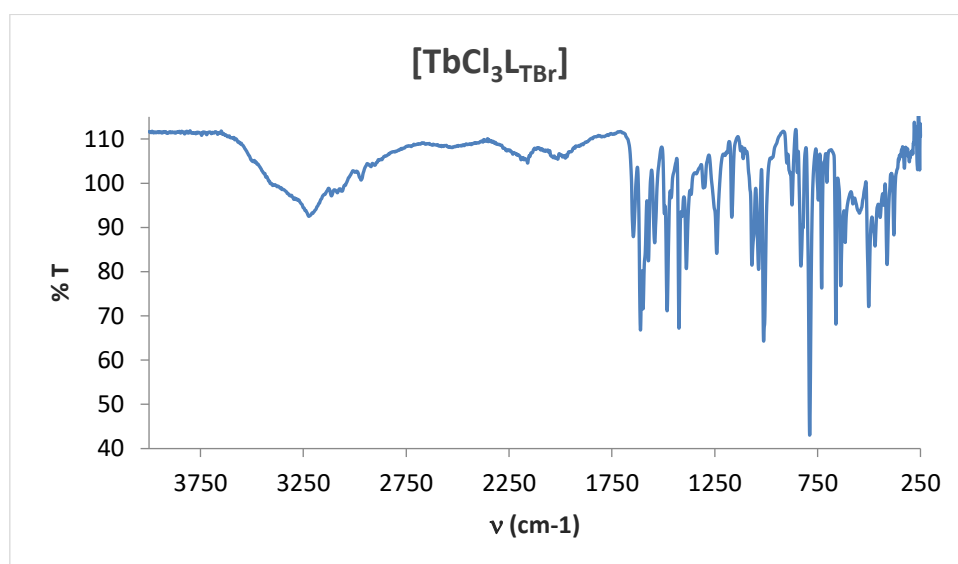
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.171.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) del compuesto [EuCl<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>] a temperatura ambiente (RT) y en estado sólido.

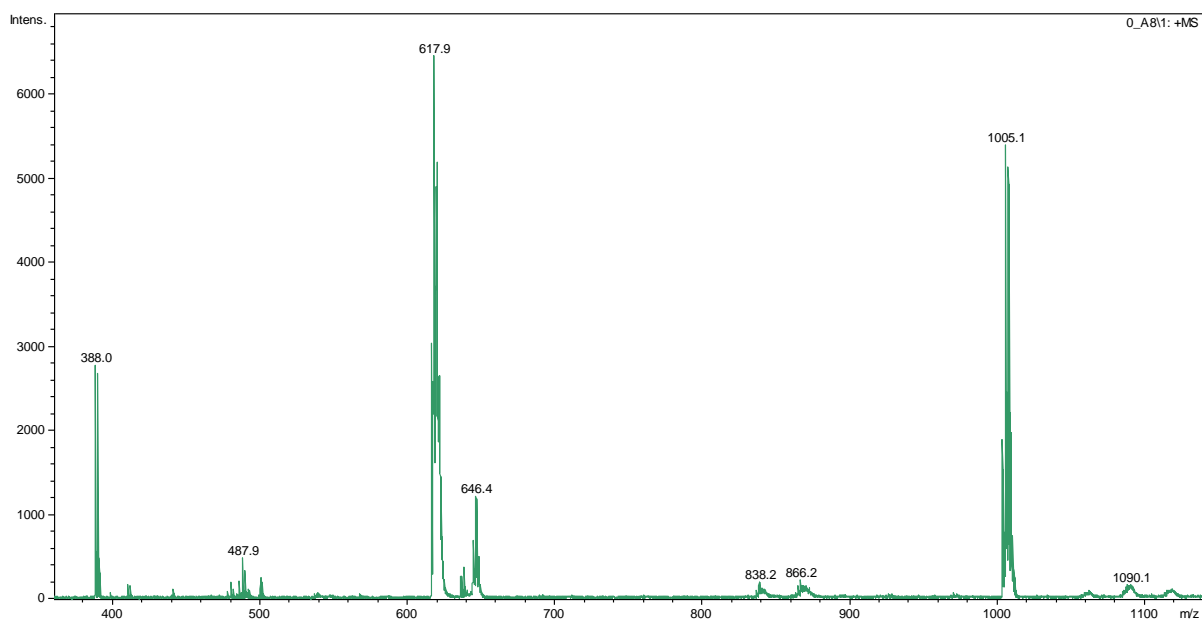
[TbCl<sub>3</sub>(4'-(4-bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)] ([TbCl<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>]).

- **Espectro IR.**



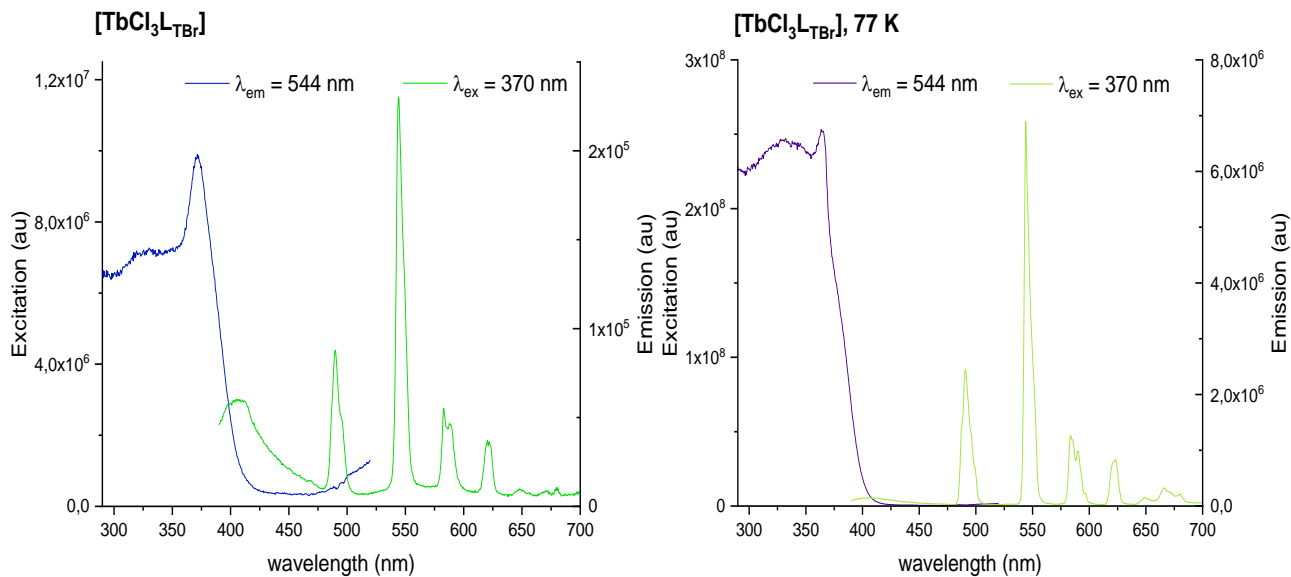
**Figura A.172.** Espectro IR del compuesto [TbCl<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>].

• **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.173.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [TbCl<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>].

• **Espectro de excitación y emisión.**

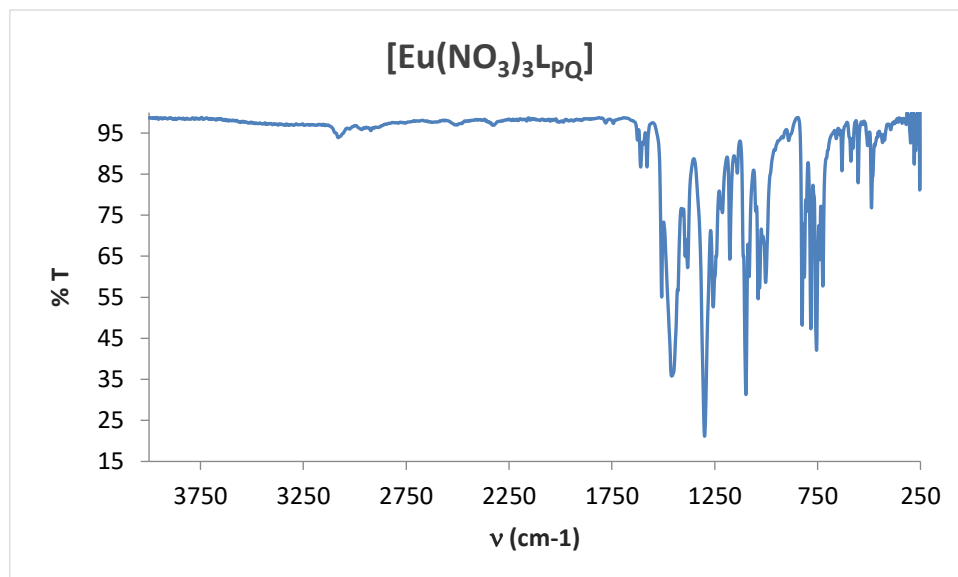


**Figura A.174.** Espectro de excitación y emisión del compuesto [TbCl<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>] en estado sólido, a temperatura ambiente (RT) (izquierda) y a 77 K (derecha).

**Derivados de  $L_{PQ}$ .**

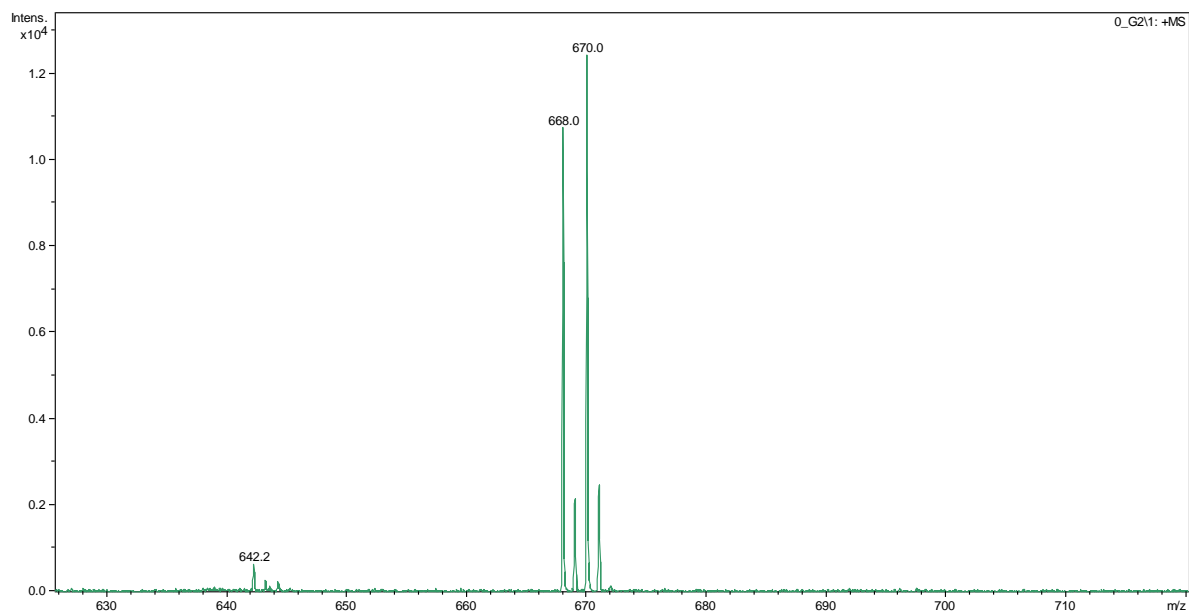
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2,6\text{-bis}(\text{quinolein-O-metil})\text{piridina})] ([\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{PQ}])$ .

- Espectro IR.**



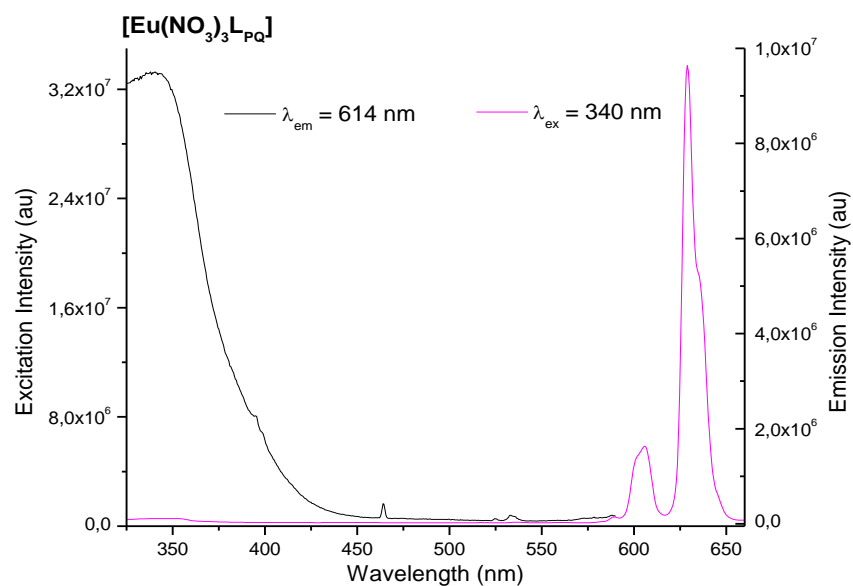
**Figura A.175.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{PQ}]$ .

- EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.176.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{PQ}]$ .

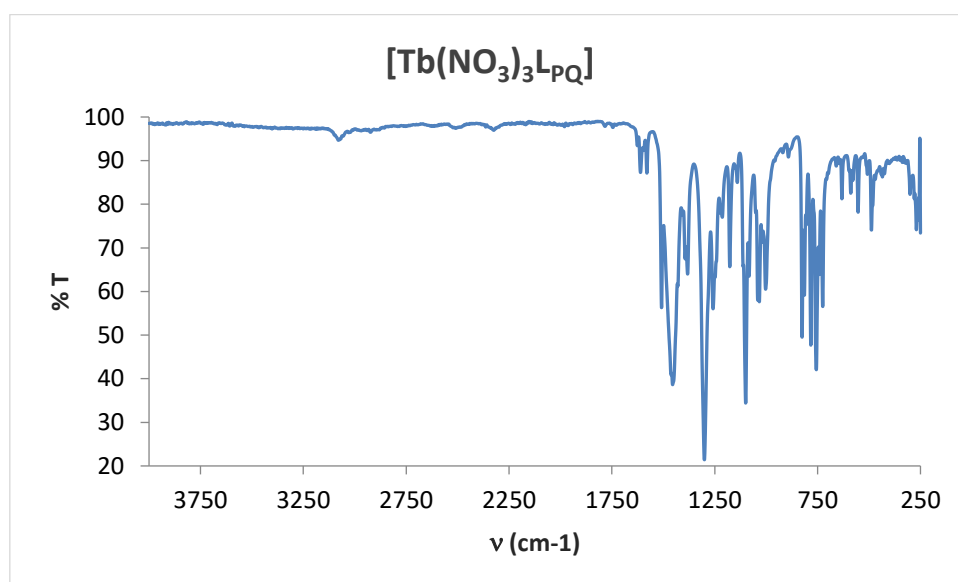
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.177.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PQ}}]$  en estado sólido, a temperatura ambiente (RT) el gráfico de la izquierda y a baja temperatura (77 K) el de la derecha.

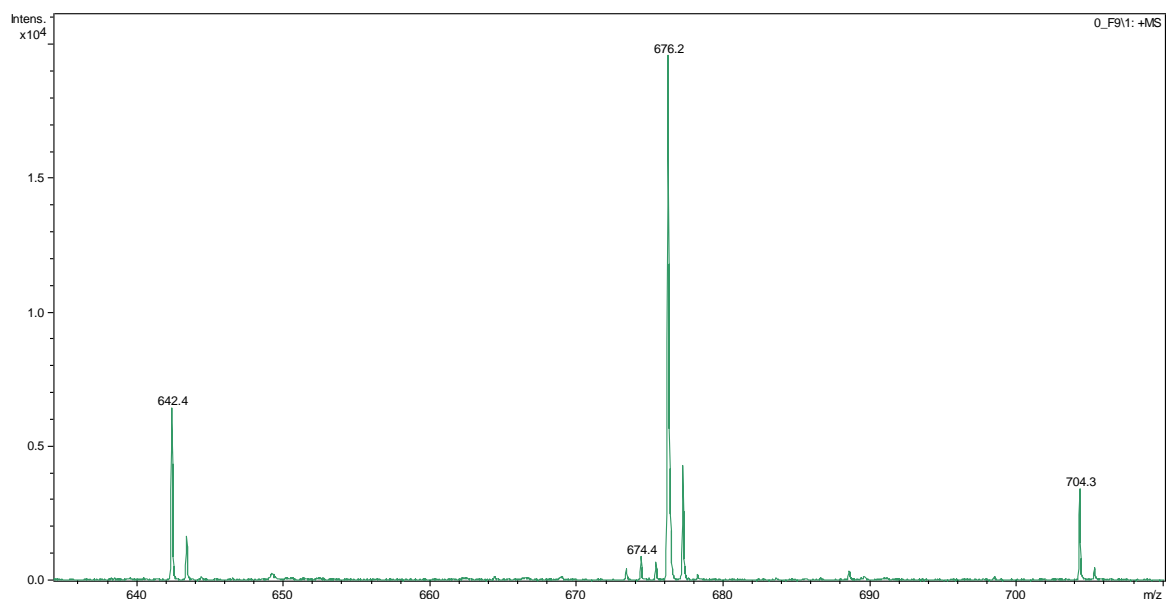
$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(2,6\text{-bis}(\text{quinolein-O-metil})\text{piridina})]$  ( $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PQ}}]$ ).

- **Espectro IR.**



**Figura A.178.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PQ}}]$ .

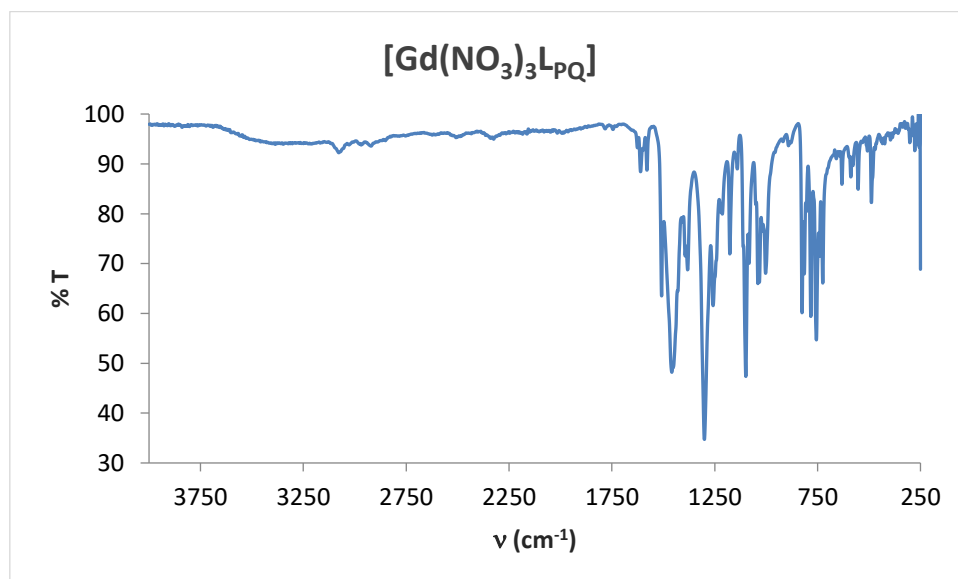
- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.179.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LPQ].

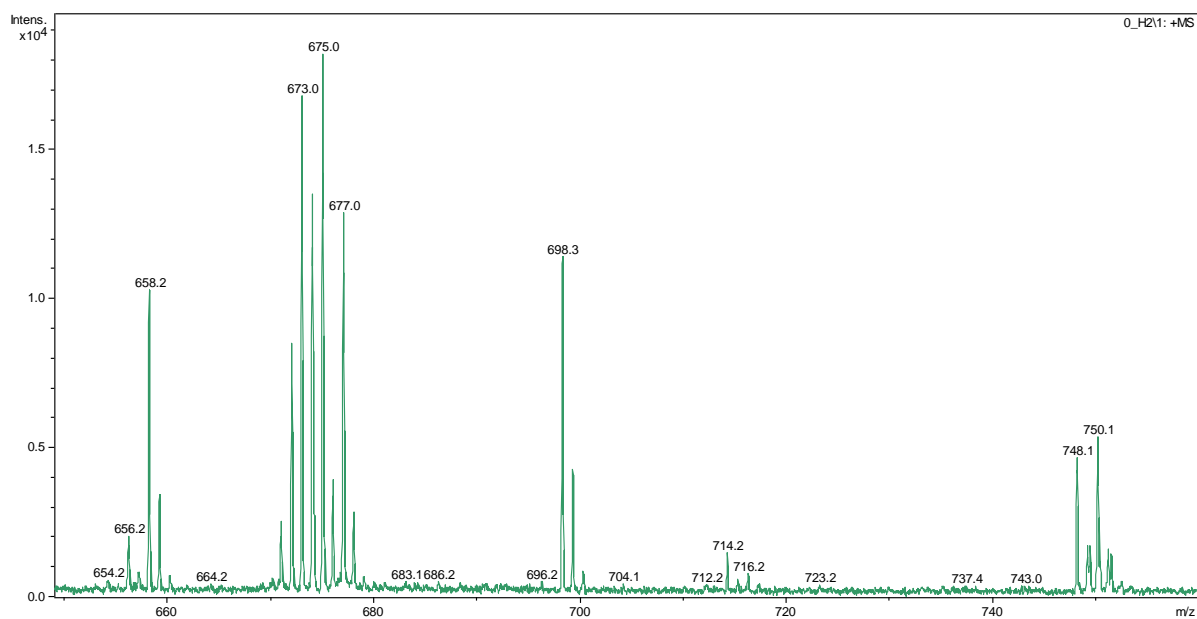
[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(2,6-bis(quinolein-O-metil)piridina)] ([Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LPQ]).

- **Espectro IR.**



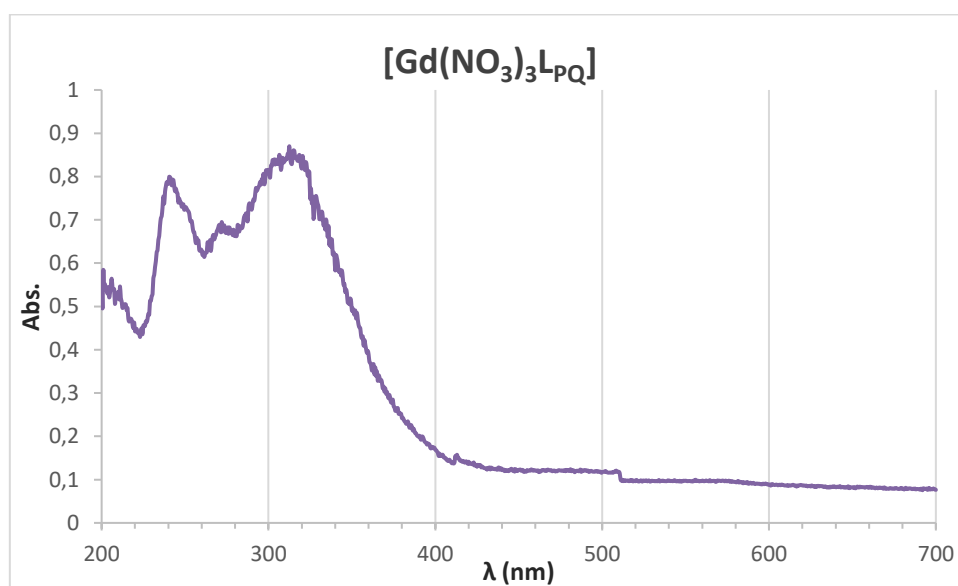
**Figura A.180.** Espectro IR del compuesto [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>LPQ].

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



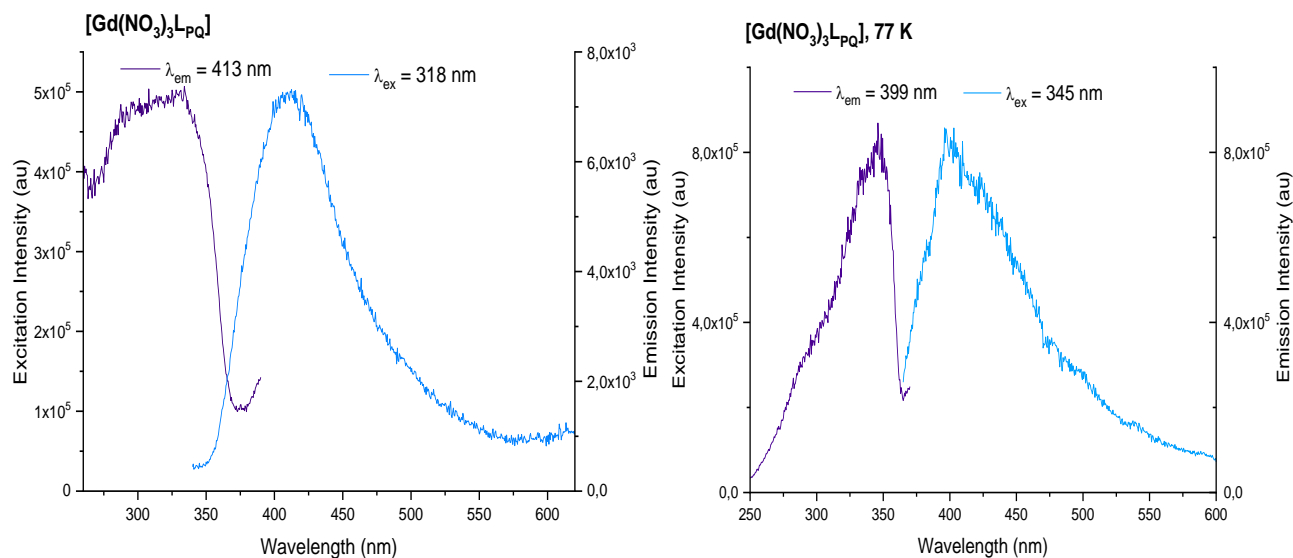
**Figura A.181.** EM(MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{LPQ}]$ .

- **Espectro UV.**



**Figura A.182.** Espectro UV del compuesto  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{LPQ}]$ .

- **Espectro de excitación y emisión.**

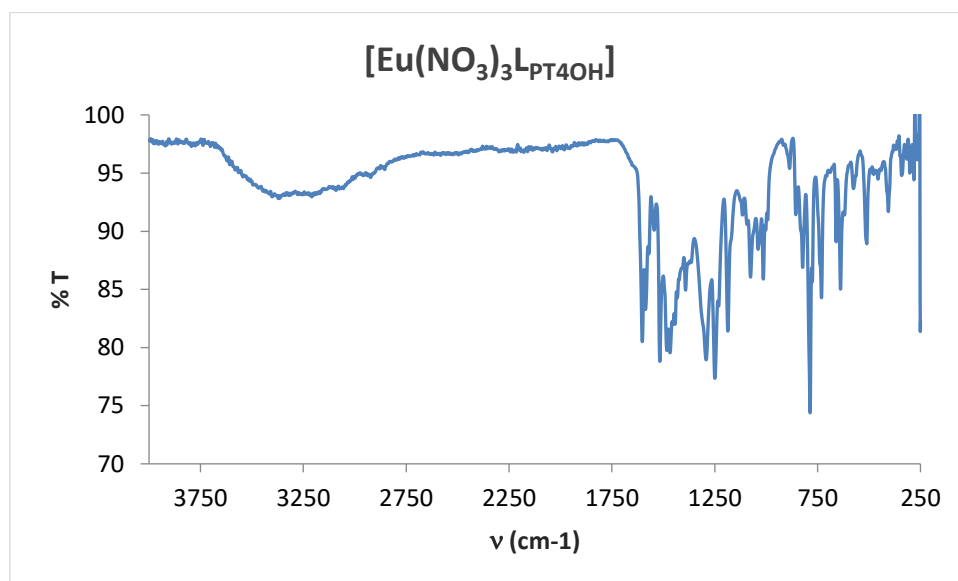


**Figura A.183.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PQ}}]$  en estado sólido, a temperatura ambiente (RT) el gráfico de la izquierda y a baja temperatura (77 K) el de la derecha.

**Derivados de  $\text{L}_{\text{PT4OH}}$ .**

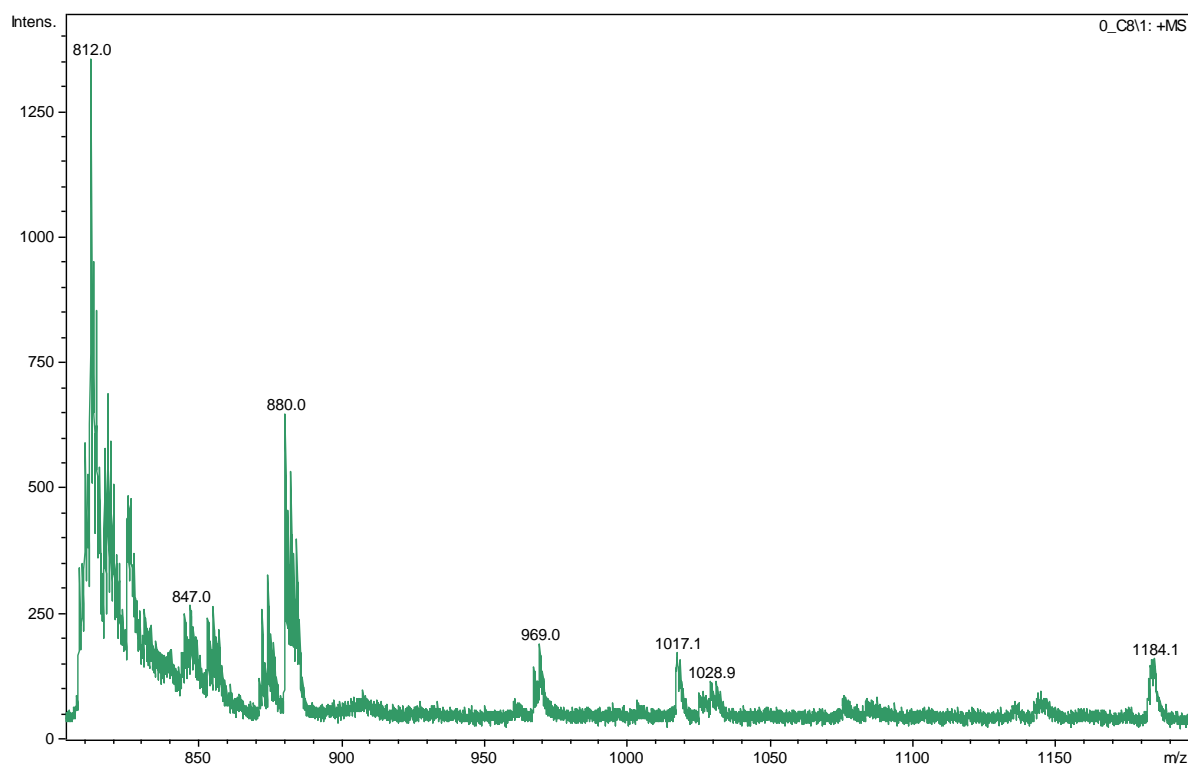
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2,6\text{-bis}[4'-(4\text{-metoxifenil})-2,2':6',2'']\text{-terpiridin}] \text{piridina}]$  ( $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ ).

- **Espectro IR.**



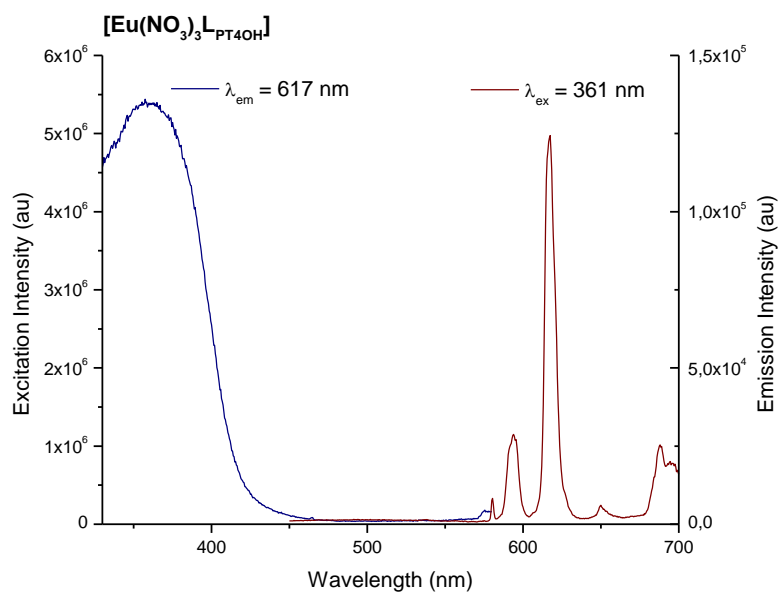
**Figura A.184.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ .

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.185.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ .

- **Espectro de excitación y emisión.**

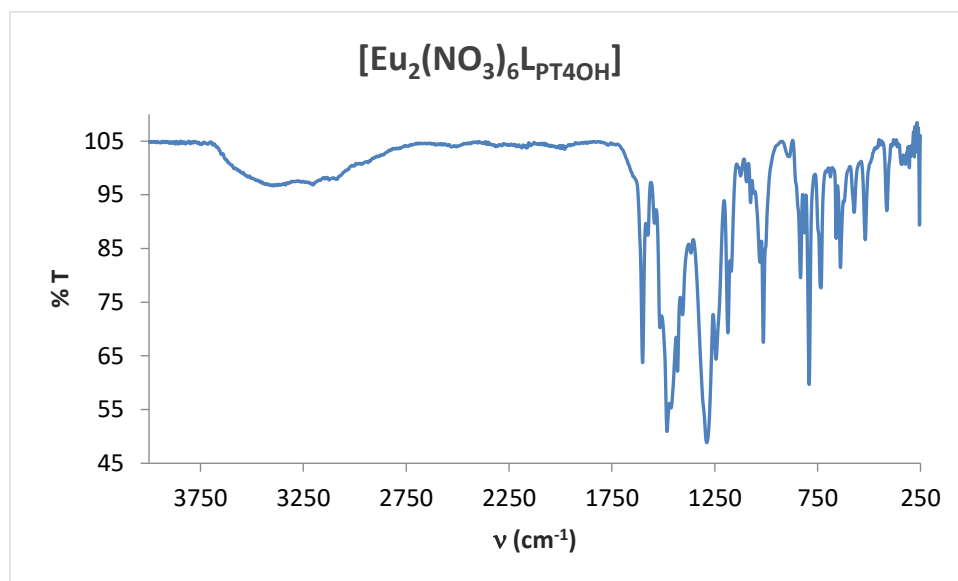


**Figura A.186.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PT4OH}}]$  en estado sólido y a temperatura ambiente (RT).



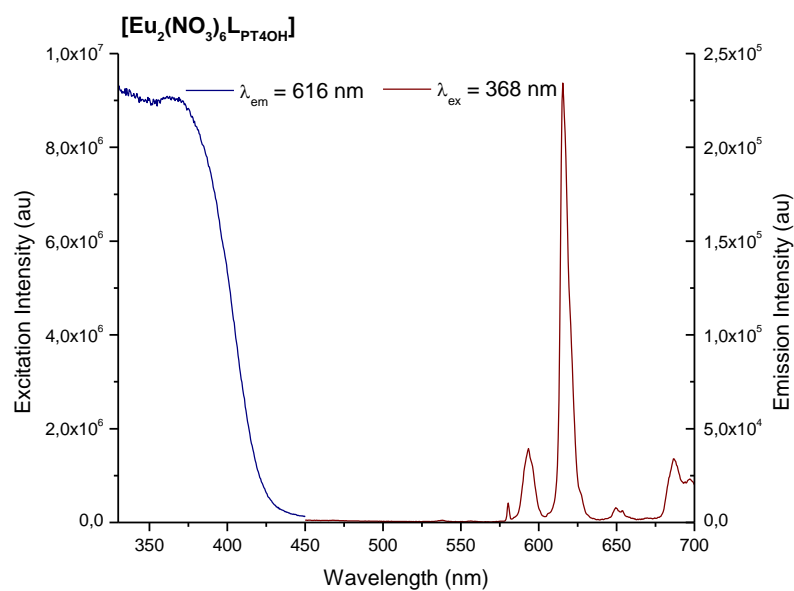
$[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_6(2,6\text{-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''\text{-terpiridin]piridina})] ([\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}])$ .

- Espectro IR.***



**Figura A.187.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ .

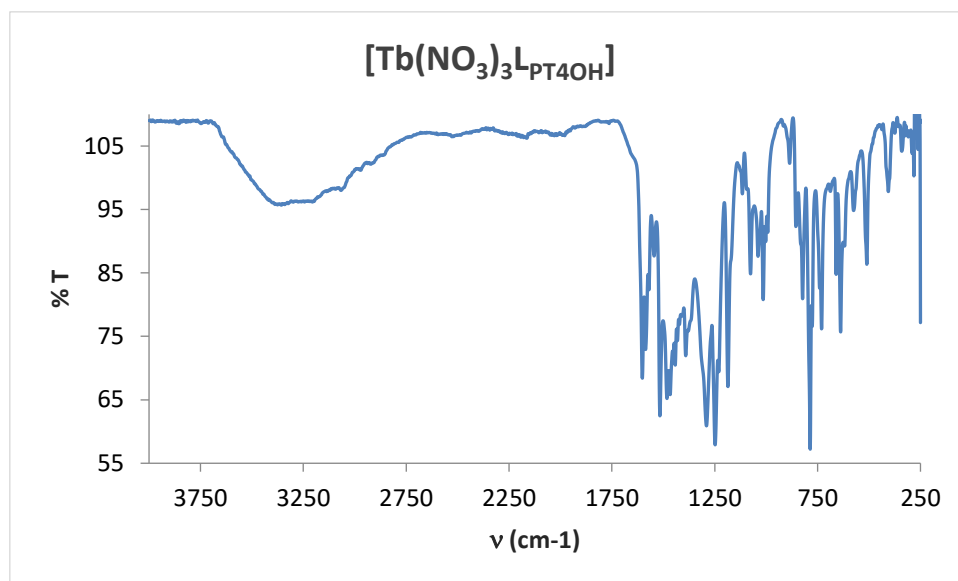
- Espectro de excitación y emisión.***



**Figura A.188.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$  en estado sólido y a temperatura ambiente (RT).

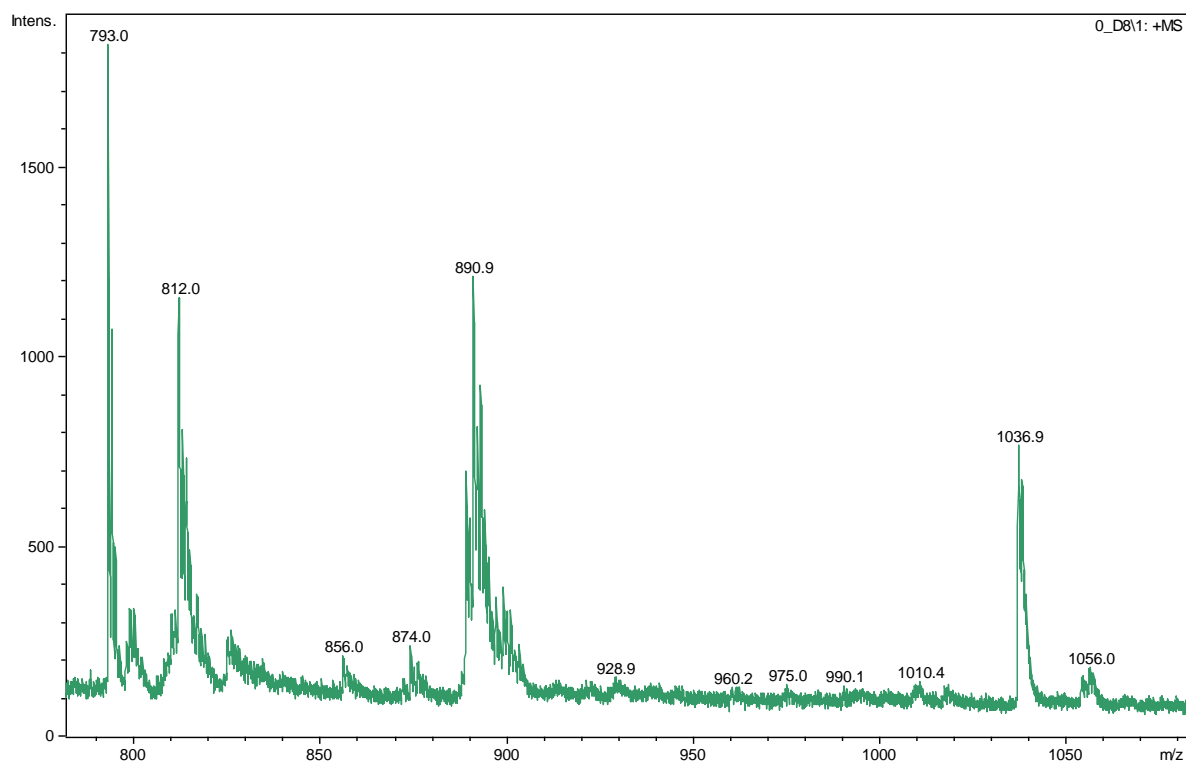
[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)] ([Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>PT4OH</sub>]).

- ***Espectro IR.***



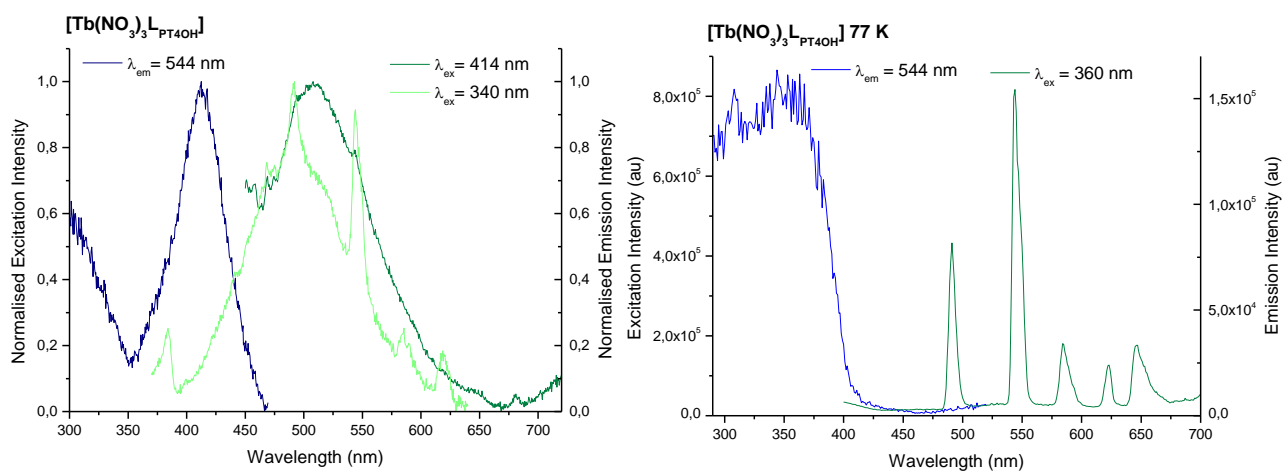
**Figura A.189.** Espectro IR del compuesto [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>PT4OH</sub>].

- ***EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)***



**Figura A.190.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>PT4OH</sub>].

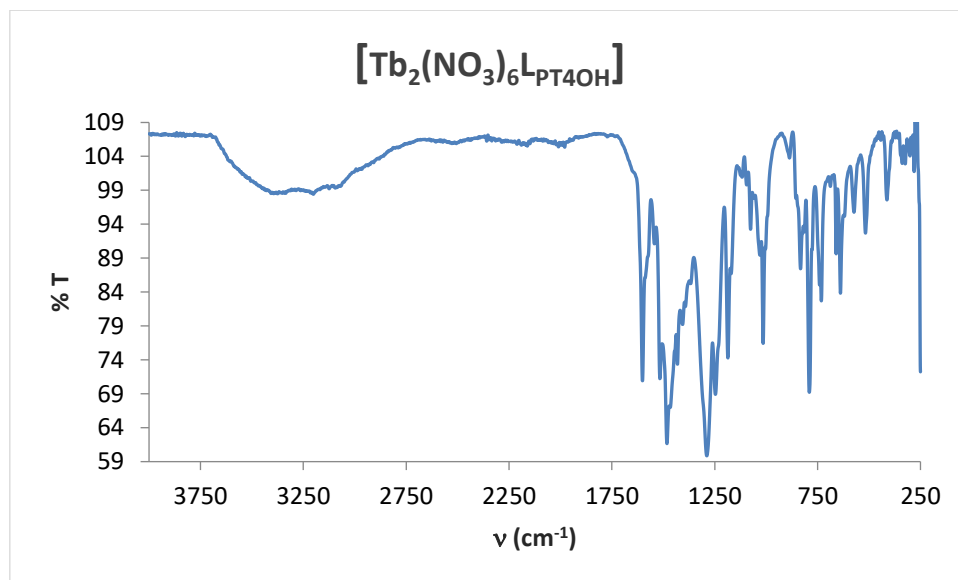
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.191.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{PT4OH}}]$  en estado sólido, a temperatura ambiente (RT) el gráfico de la izquierda y a baja temperatura (77 K) el de la derecha.

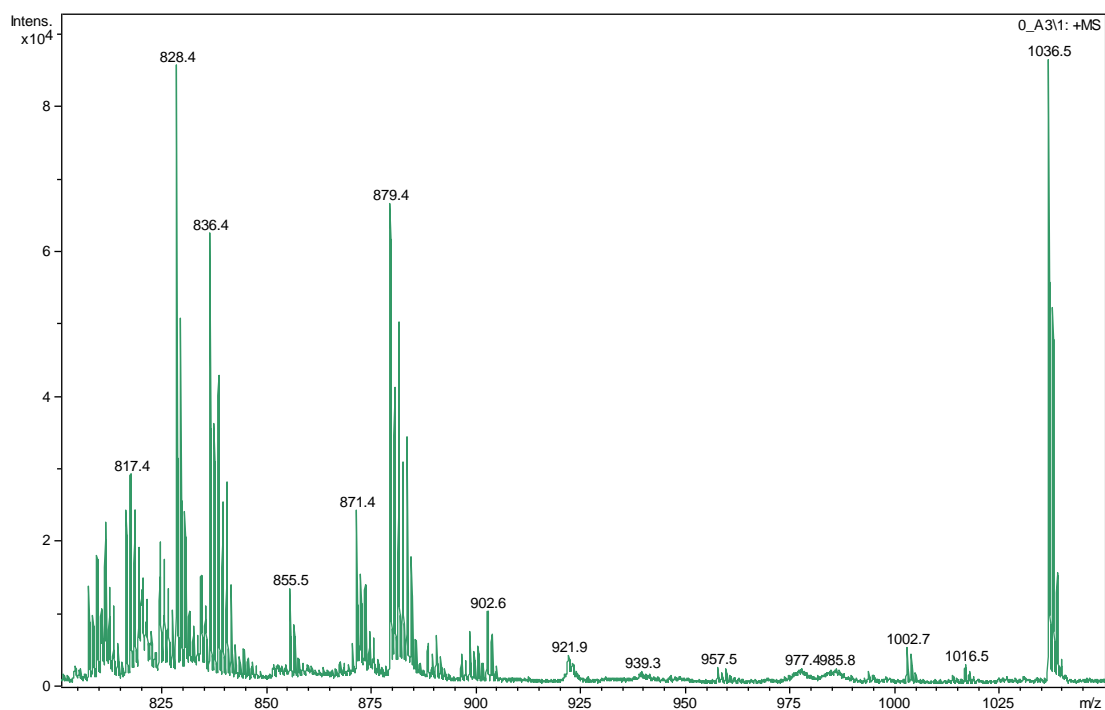
$[\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_6(2,6\text{-bis}[4'-(4\text{-metoxifenil})-2,2':6',2'']\text{-terpiridin}] \text{piridina})] ([\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}])$ .

- **Espectro IR.**



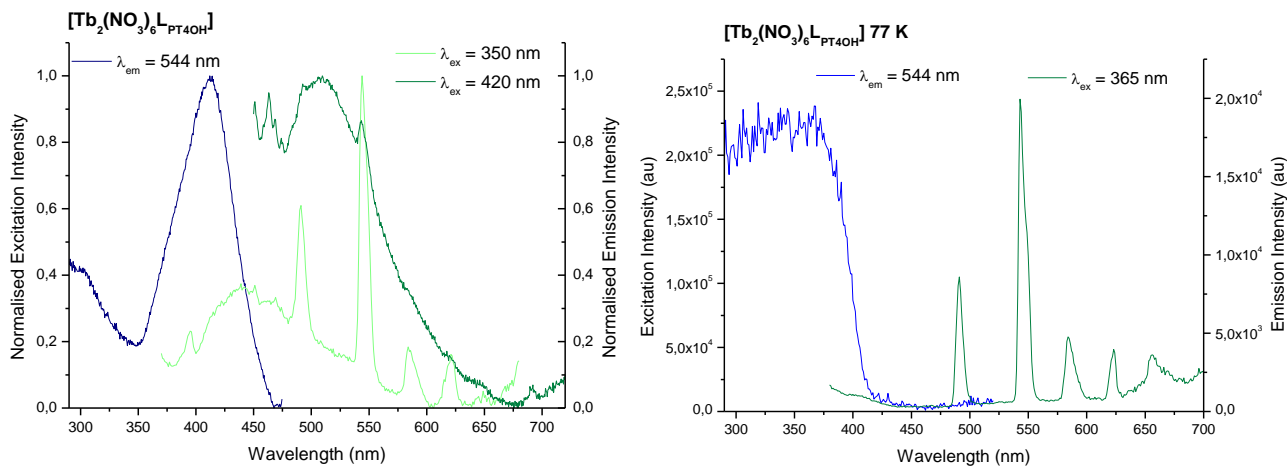
**Figura A.192.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ .

• **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.193.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto [Tb<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>PT4OH</sub>].

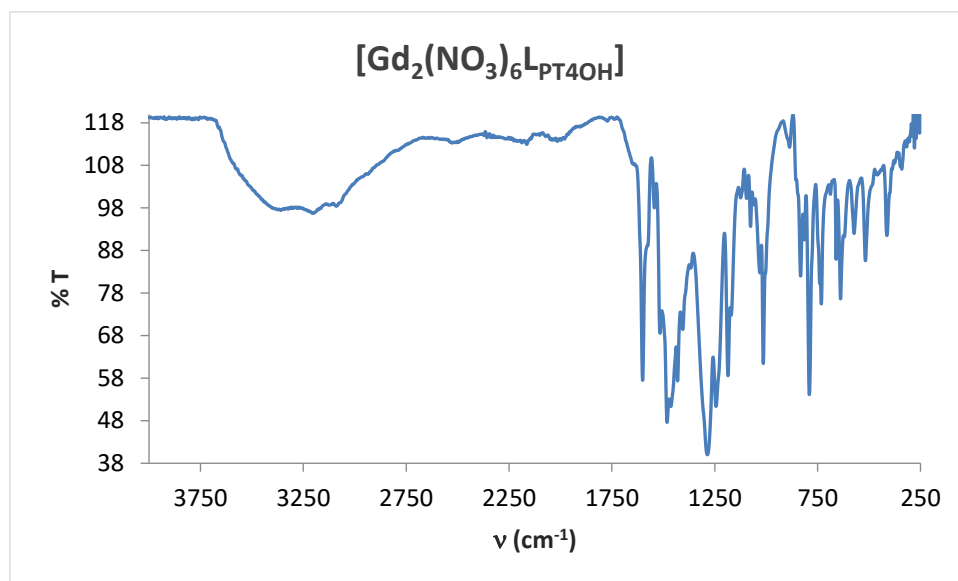
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.194.** Espectro de excitación y emisión de [Tb<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>PT4OH</sub>] en estado sólido, a temperatura ambiente (RT) el gráfico de la izquierda y a baja temperatura (77 K) el de la derecha.

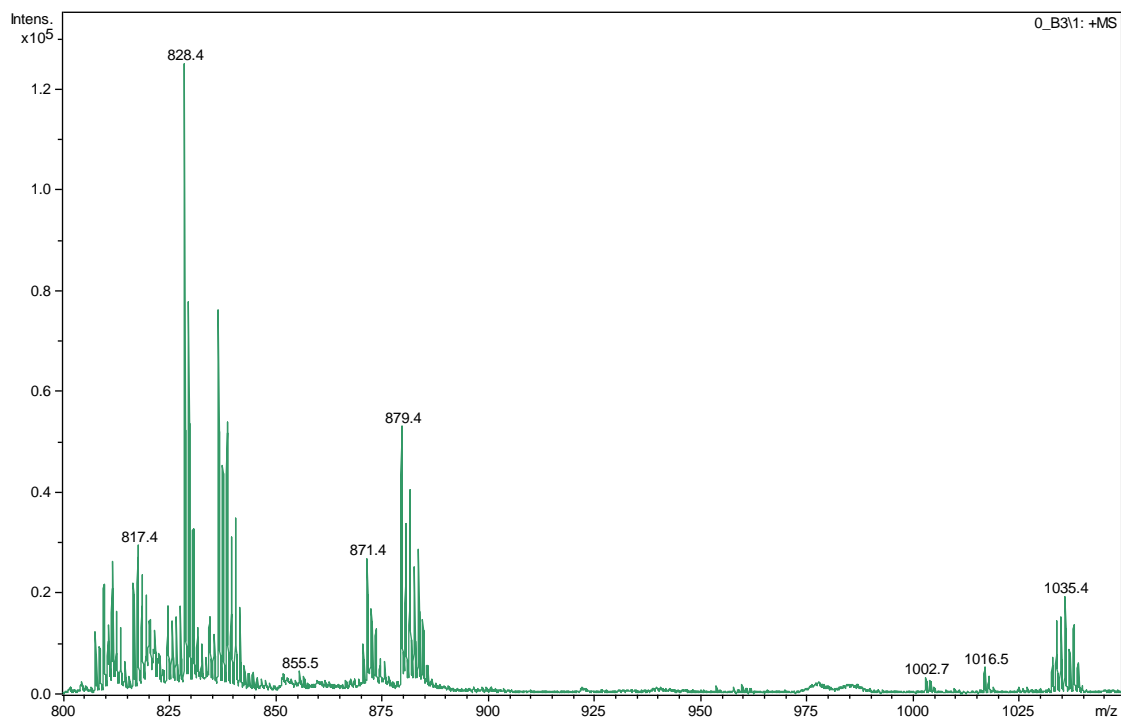
$[\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_6(2,6\text{-bis}[4'-(4\text{-metoxifenil})-2,2':6',2'']\text{-terpiridin]piridina})]$  ( $[\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ ).

- Espectro IR.**



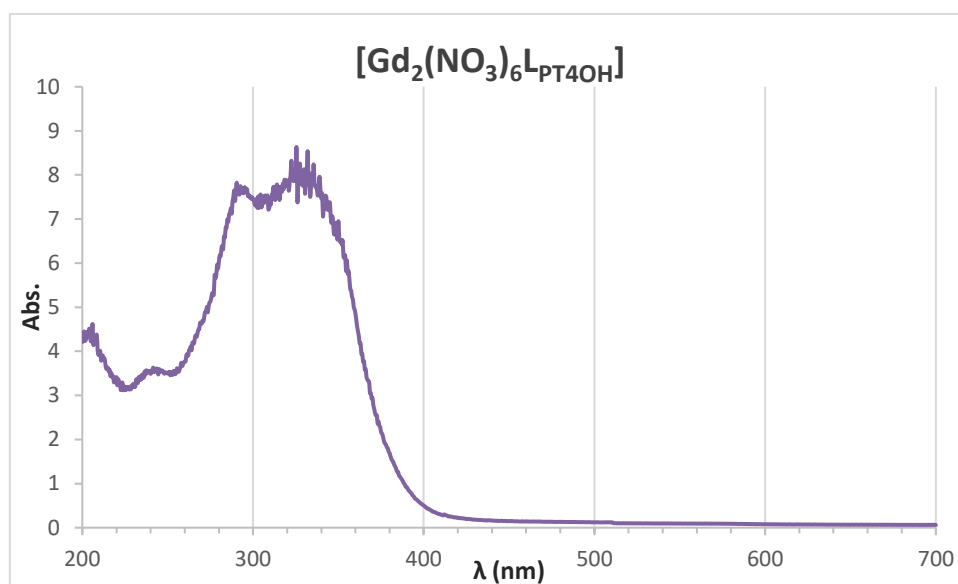
**Figura A.195.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ .

- EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



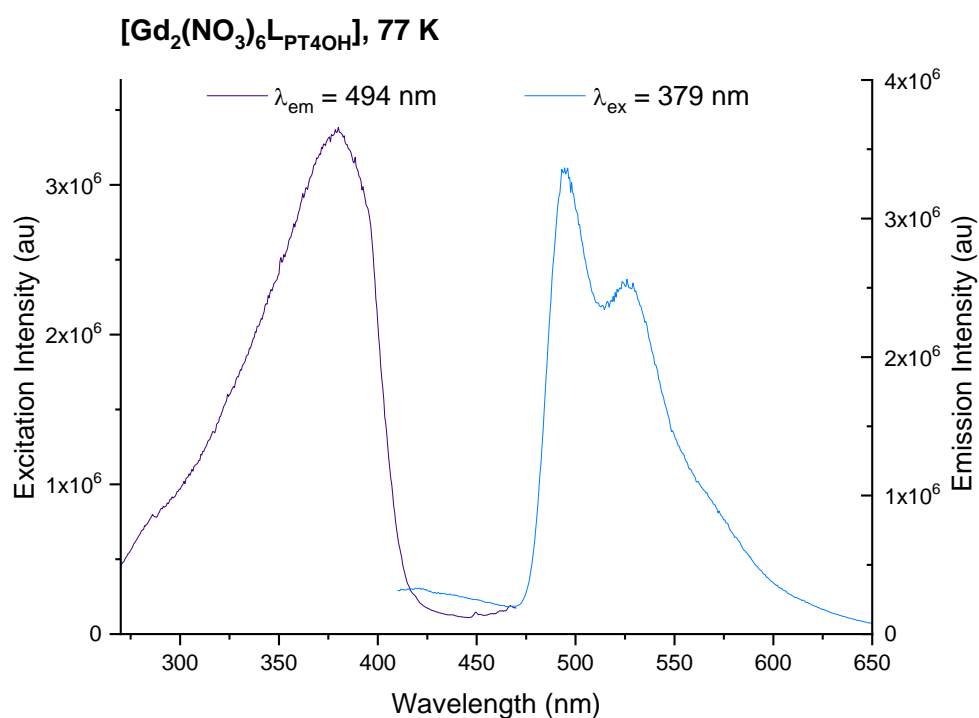
**Figura A.196.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ .

- **Espectro UV.**



**Figura A.197.** Espectro UV del compuesto  $[\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$ .

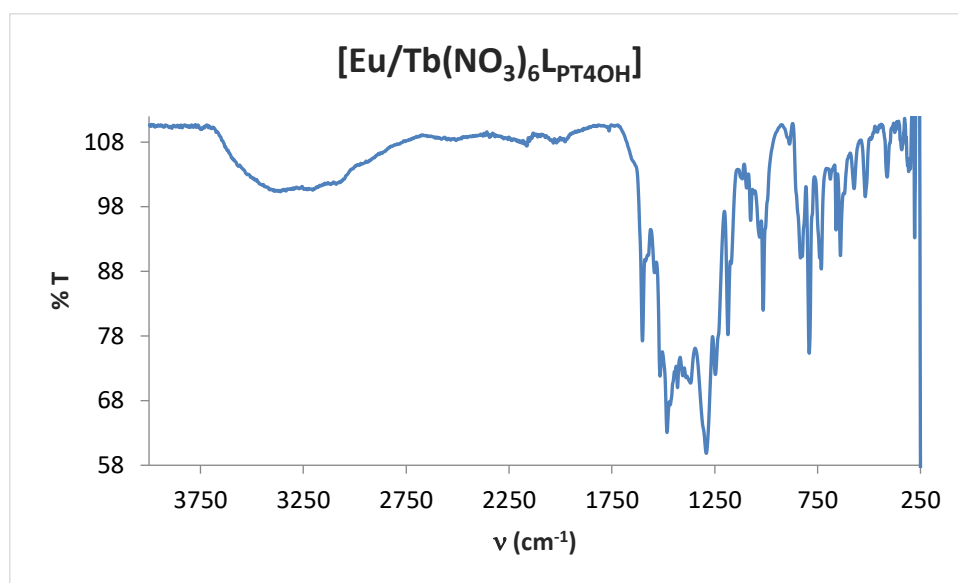
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.198.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_{\text{PT4OH}}]$  en estado sólido y a baja temperatura (77 K). A temperatura ambiente (RT) no se observa emisión.

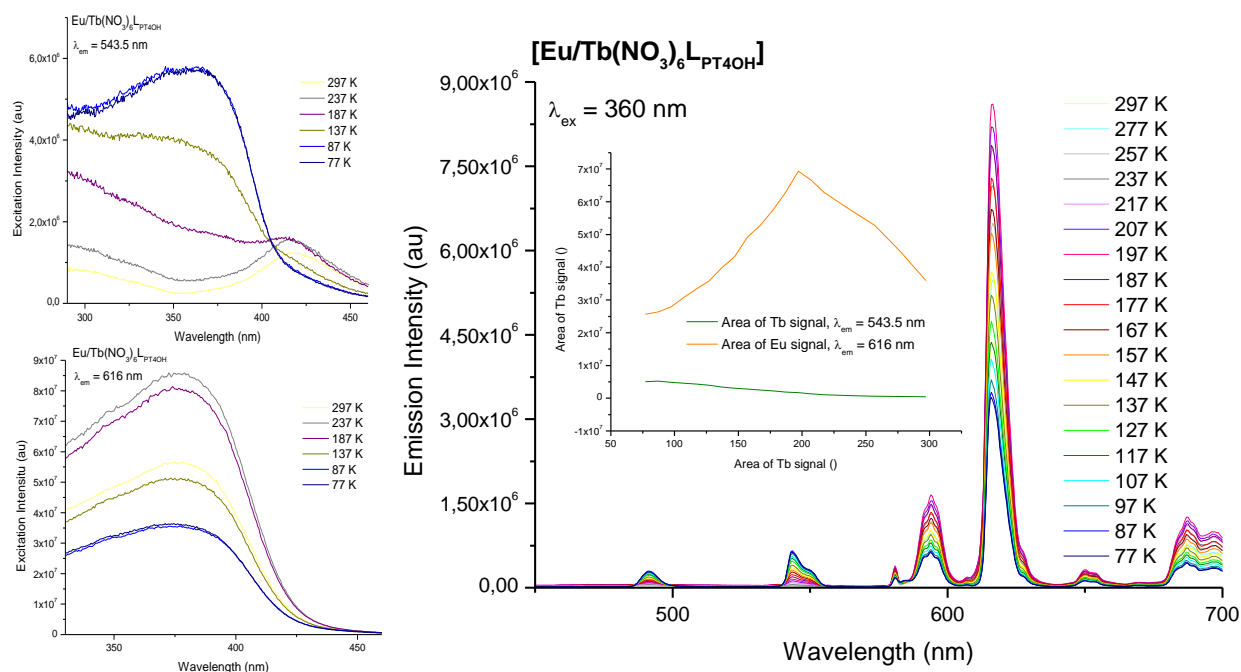
[EuTb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(2,6-bis[4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridin]piridina)] ([Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>PT4OH</sub>)].

- Espectro IR.**



**Figura A.199.** Espectro IR del compuesto [Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>PT4OH</sub>].

- Espectro de excitación y emisión.**

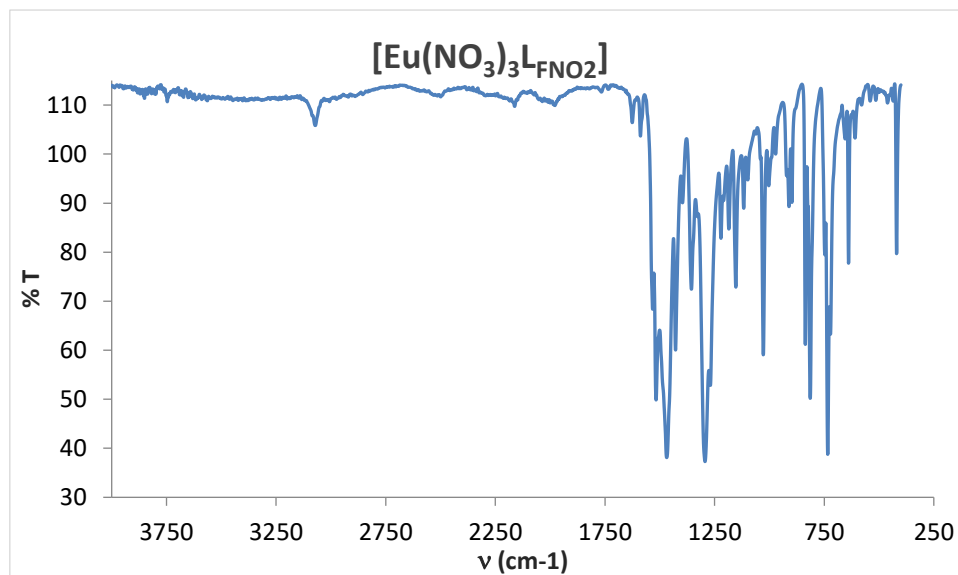


**Figura A.200.** Espectro de excitación y emisión de [Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>PT4OH</sub>] en estado sólido y medido con criostato a temperatura variable (77 K – 298 K). En la esquina superior izquierda se presenta los espectros de excitación del Tb y en el gráfico inferior los del Eu. El gráfico de la derecha presenta los espectros de emisión y un inset con la variación del área, de la principal señal de Tb y la de Eu, con la temperatura.

**Derivados de  $L_{FNO_2}$ .**

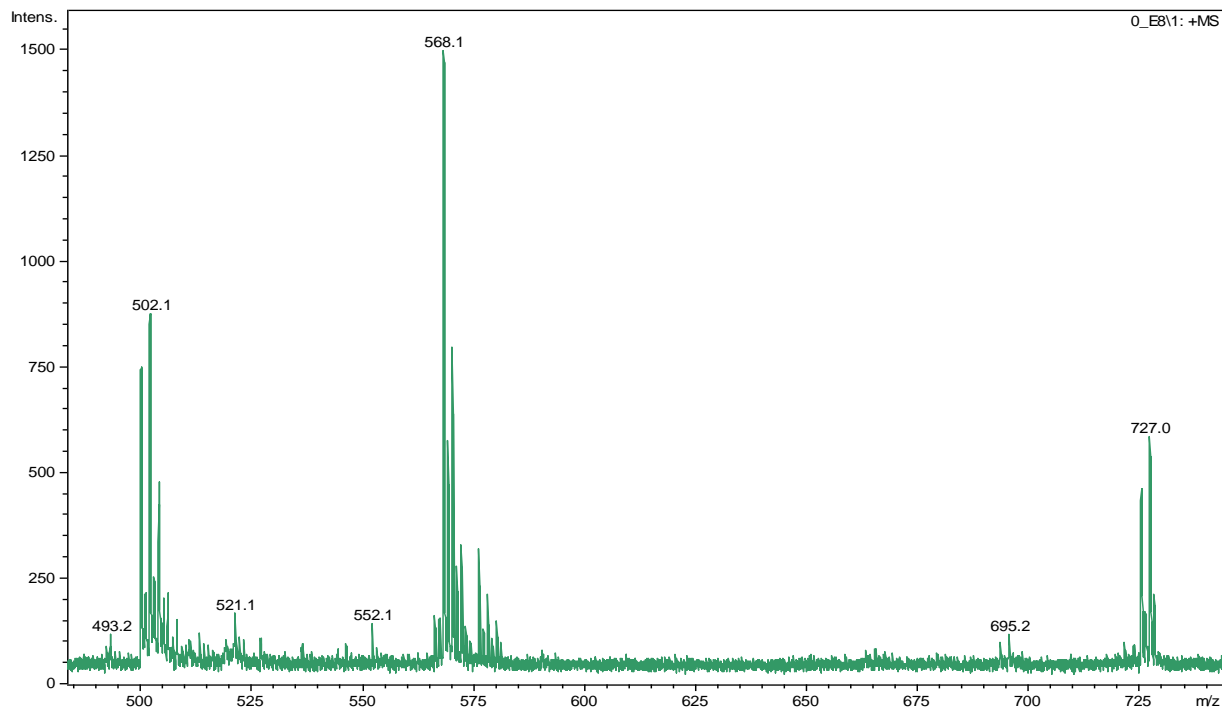
$[Eu(NO_3)_3(5\text{-nitro-1,10-fenantrolina})] ([Eu(NO_3)_3L_{FNO_2}])$ .

- **Espectro IR.**



**Figura A.201.** Espectro IR del compuesto  $[Eu(NO_3)_3L_{FNO_2}]$ .

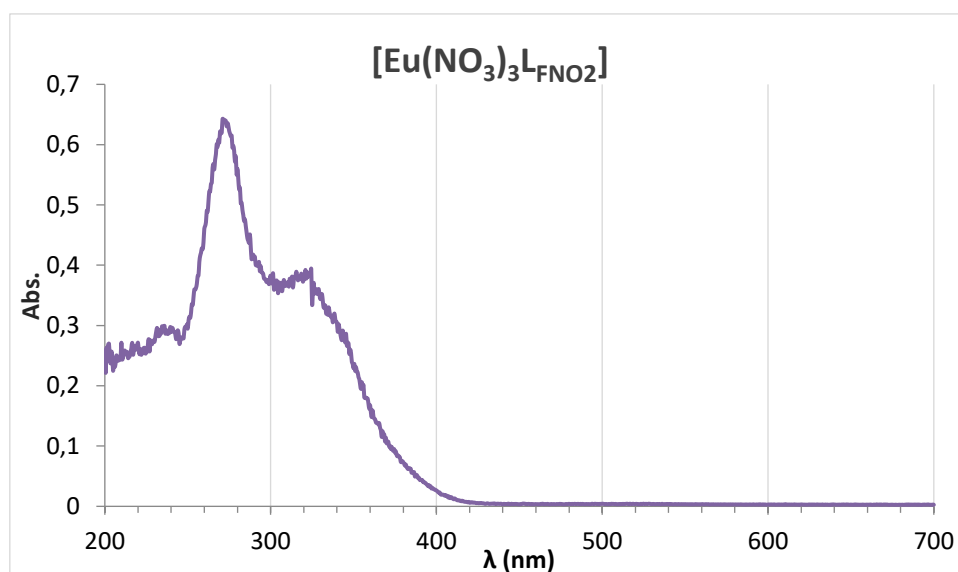
- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB)**



**Figura A.202.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[Eu(NO_3)_3L_{FNO_2}]$ .

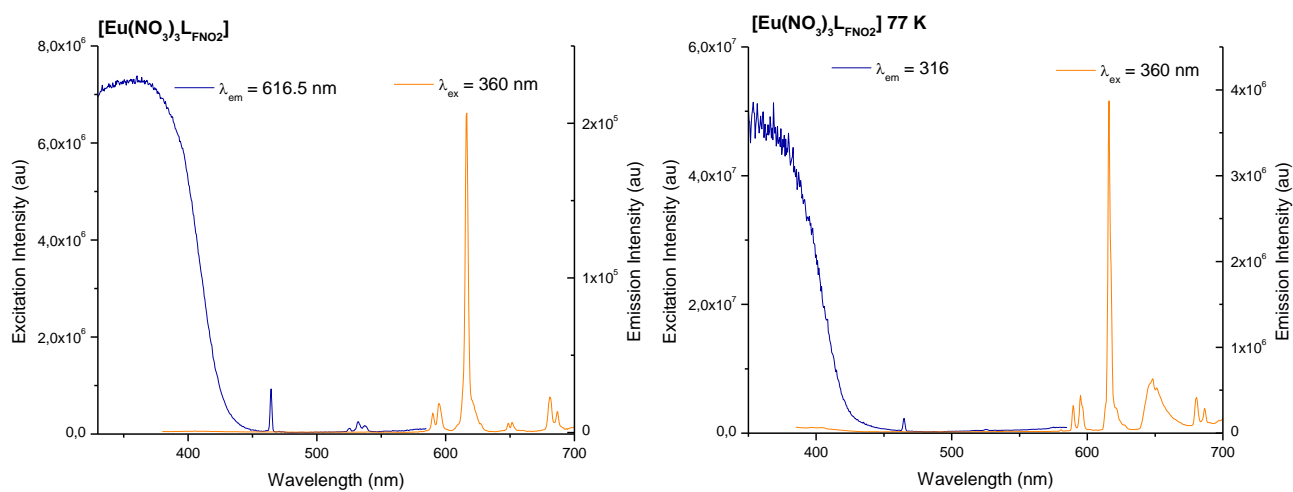


- **Espectro UV.**



**Figura A.203.** Espectro UV del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{FNO}_2}]$ .

- **Espectro de excitación y emisión.**

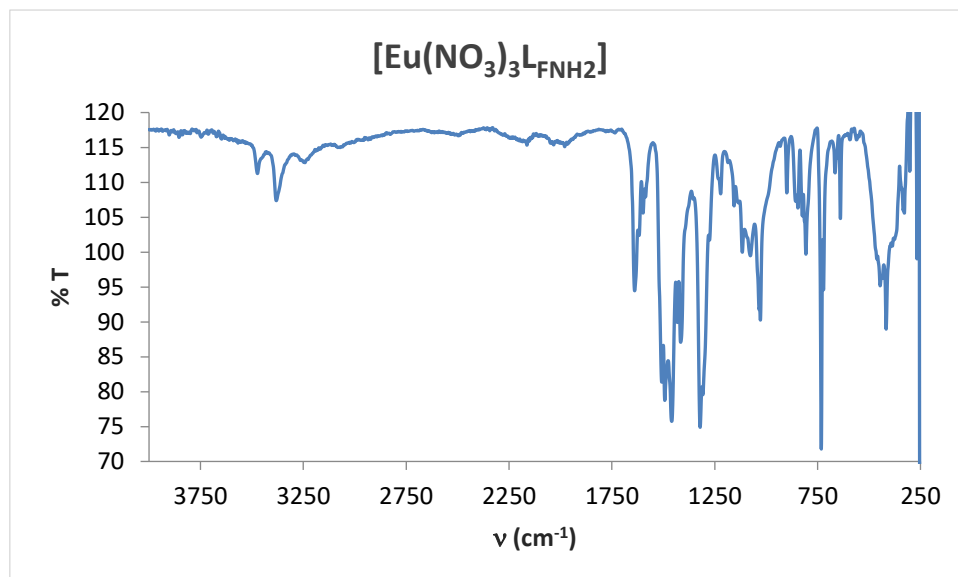


**Figura A.204.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_{\text{FNO}_2}]$  en estado sólido, a temperatura ambiente (RT) el gráfico de la izquierda y a baja temperatura (77 K) el de la derecha.

**Derivados de  $L_{F\text{NH}_2}$ .**

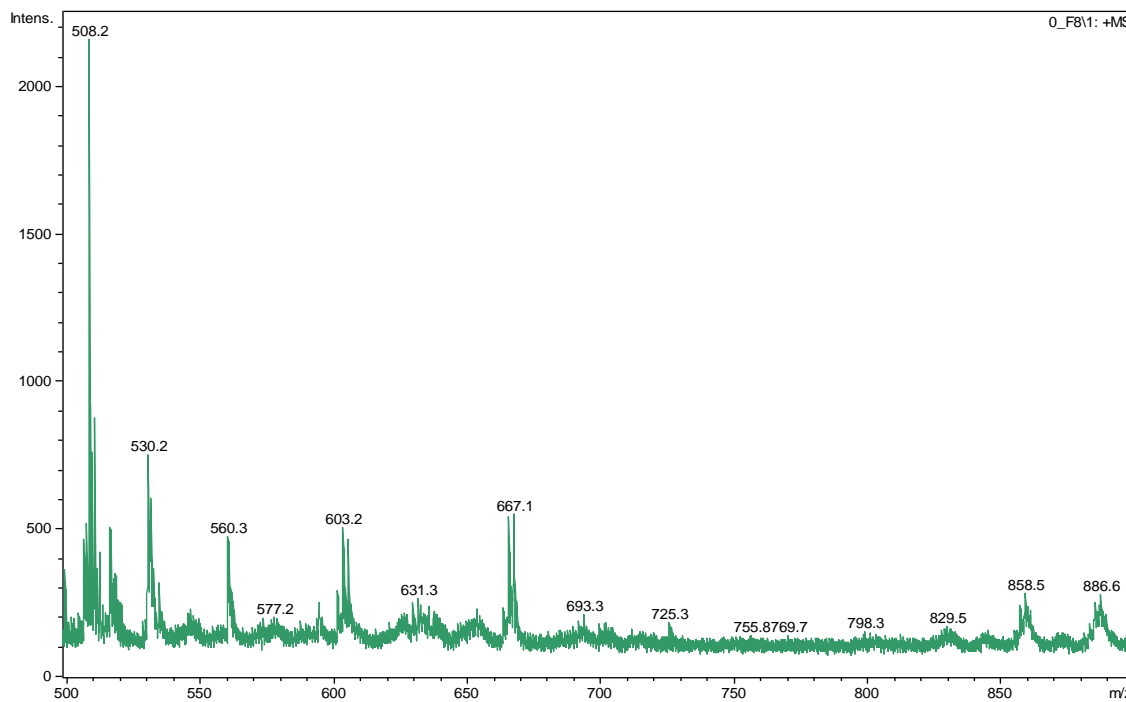
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(5\text{-amino-1,10-fenantrolina})]$  ( $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{F\text{NH}_2}]$ ).

- **Espectro IR.**



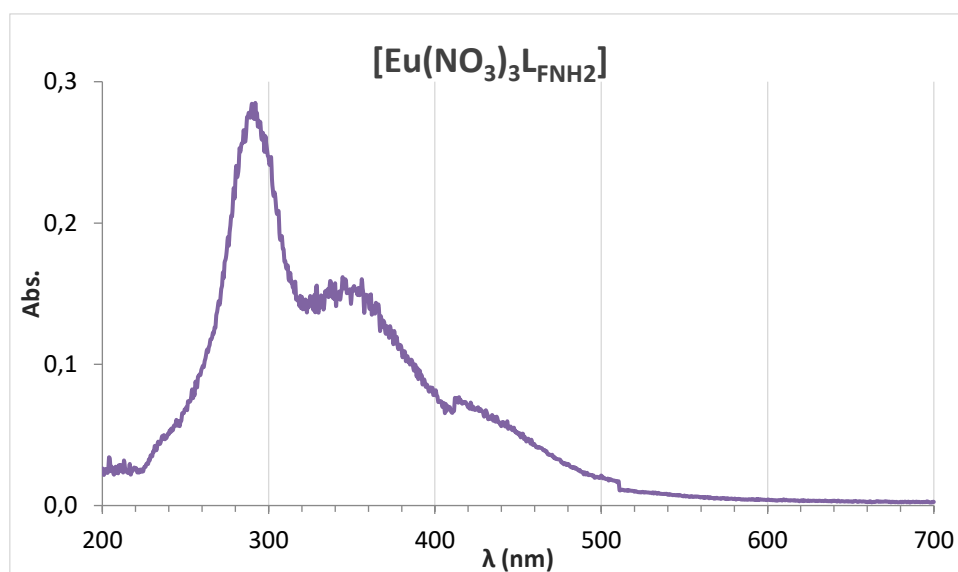
**Figura A.205.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{F\text{NH}_2}]$ .

- **EM (MALDI<sup>+</sup>/DCTB).**



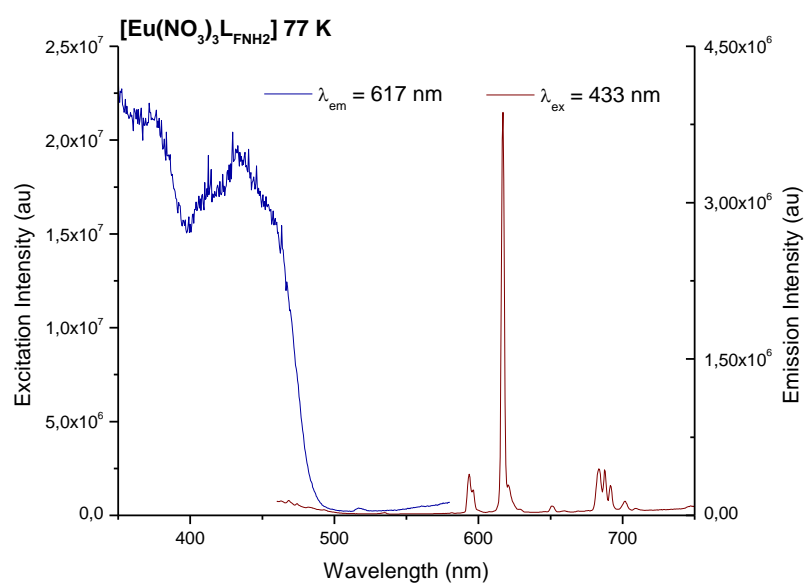
**Figura A.206.** EM (MALDI<sup>+</sup>) del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3L_{F\text{NH}_2}]$ .

- **Espectro UV.**



**Figura A.207.** Espectro UV del compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{L}_{\text{FNH}_2}$ .

- **Espectro de excitación y emisión.**

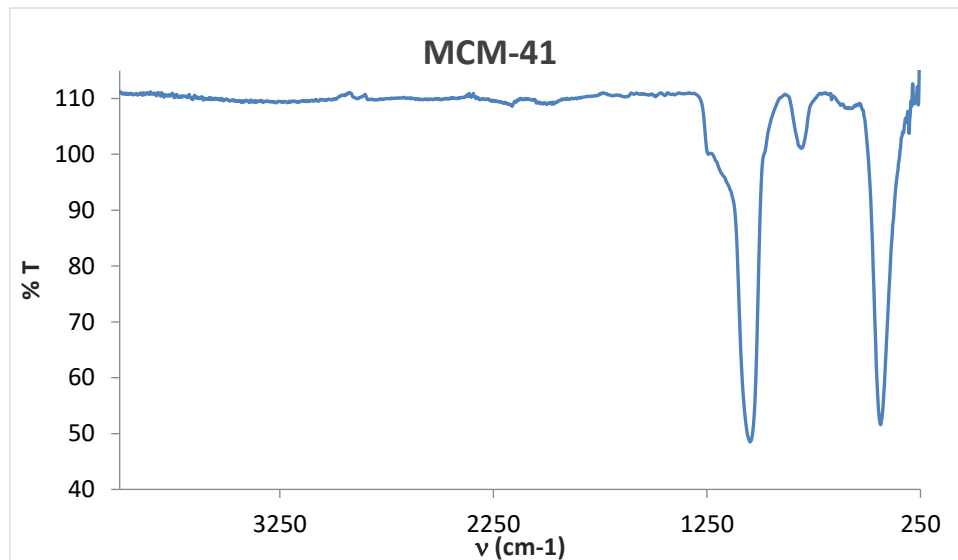


**Figura A.208.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{L}_{\text{FNH}_2}$  en estado sólido, a baja temperatura (77 K). A temperatura ambiente (RT) no se observa emisión.

## **Complejos metálicos anclados a una matriz.**

### **MCM-41.**

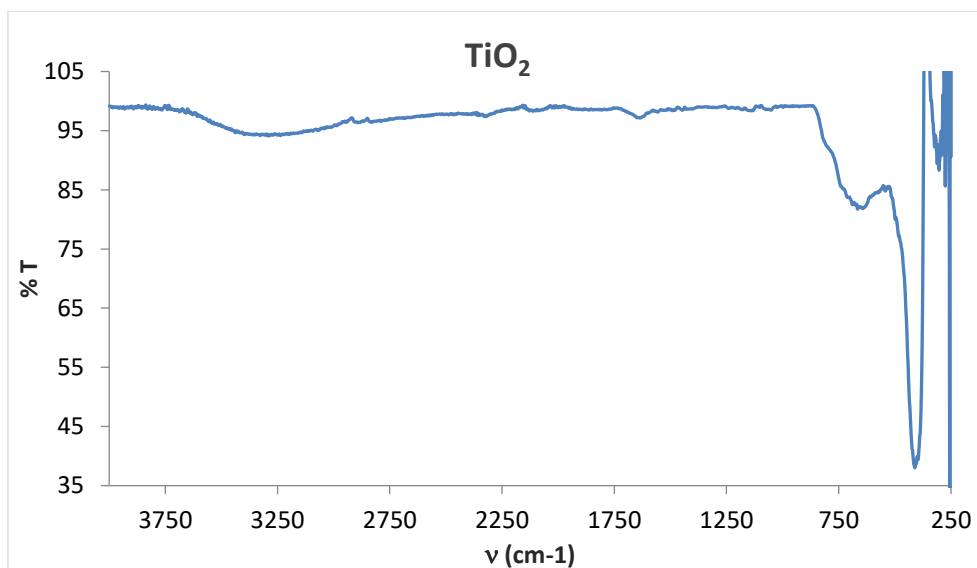
- ***Espectro IR.***



**Figura A.209.** Espectro IR de la matriz mesoporosa MCM-41.

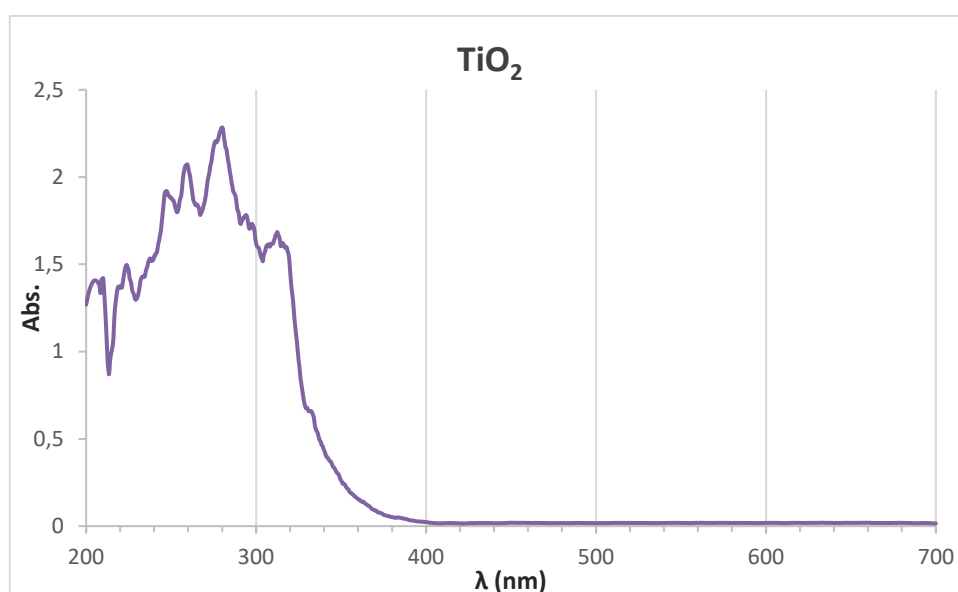
### **$\text{TiO}_2$ .**

- ***Espectro IR.***



**Figura A.210.** Espectro IR de  $\text{TiO}_2$ .

- **Espectro UV.**

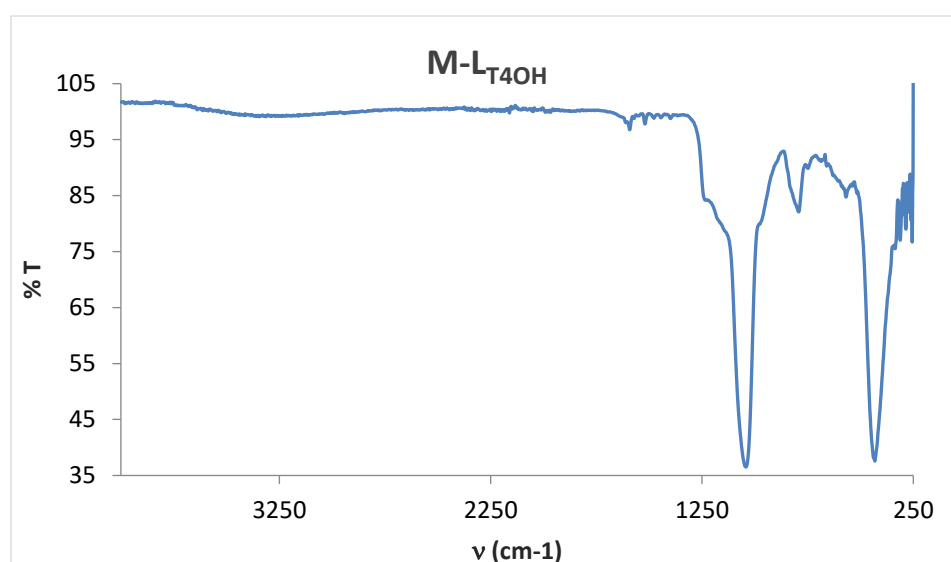


**Figura A.211.** Espectro UV de  $\text{TiO}_2$ .

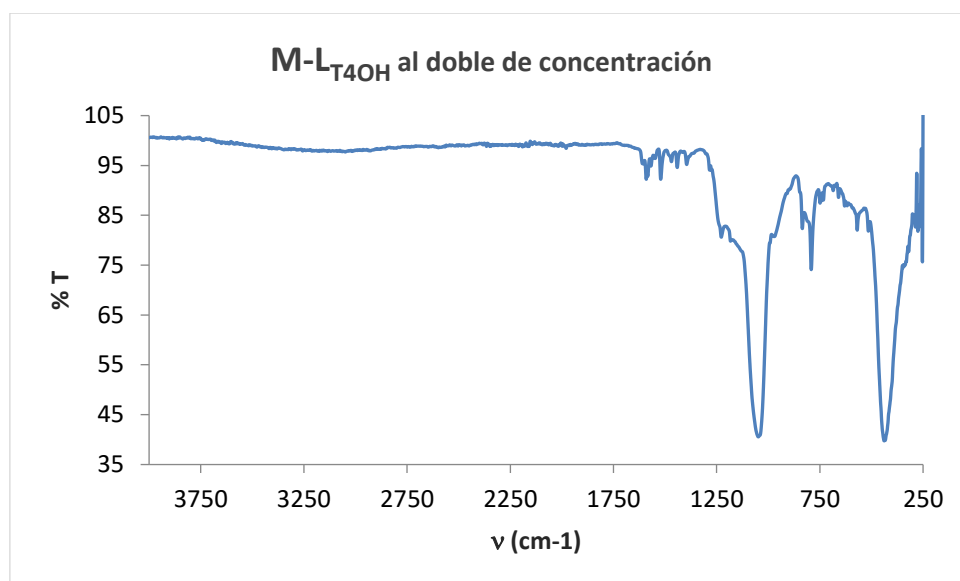
**Derivados de  $\text{L}_{\text{T4OH}}$  anclados a una matriz.**

$\text{M-L}_{\text{T4OH}}$ .

- **Espectro IR.**



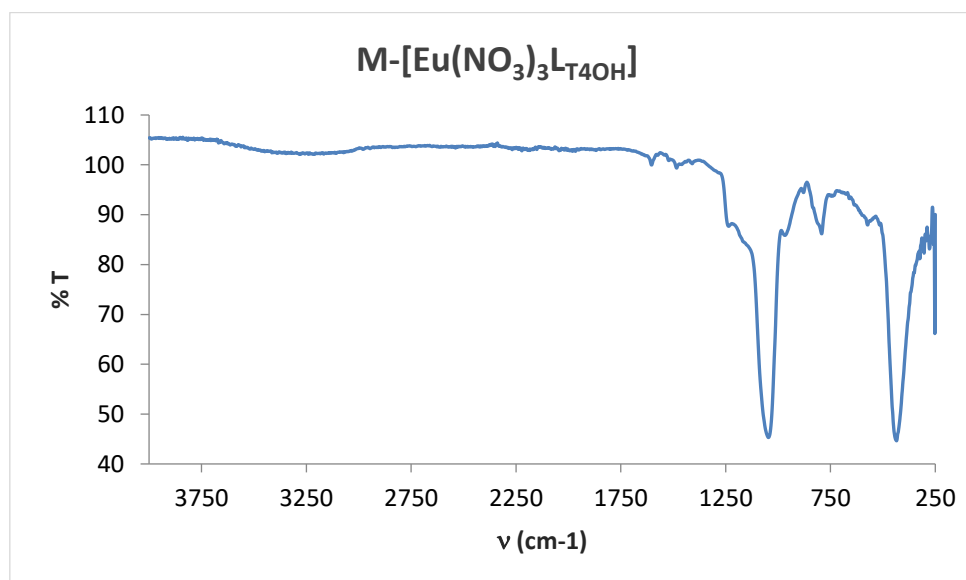
**Figura A.212.** Espectro IR del compuesto  $\text{M-L}_{\text{T4OH}}$ .



**Figura A.213.** Espectro IR del compuesto M-L<sub>T4OH</sub> con el doble de concentración de ligando soportado en la matriz de MCM-41.

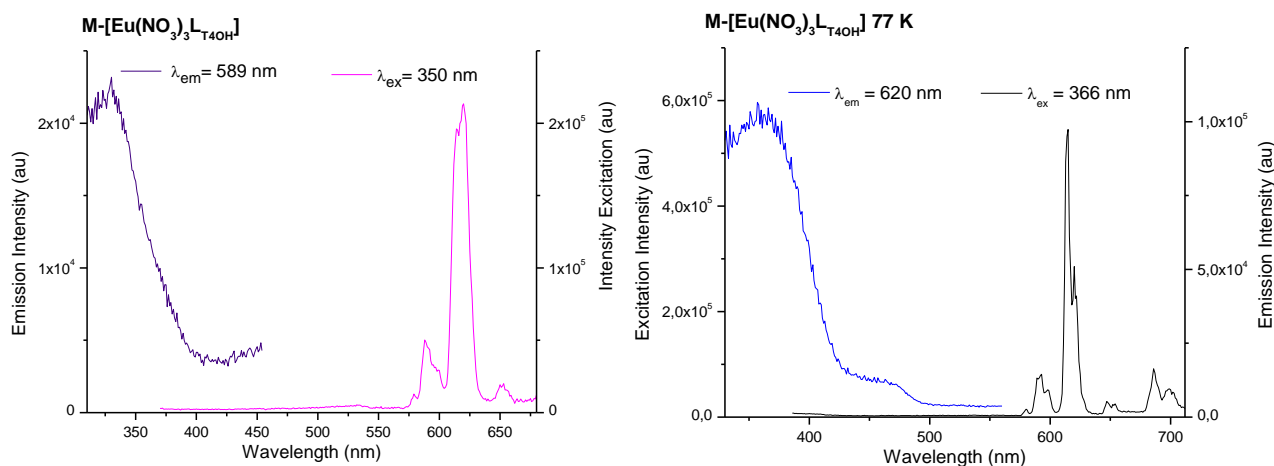
M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

- **Espectro IR.**



**Figura A.214.** Espectro IR del compuesto M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

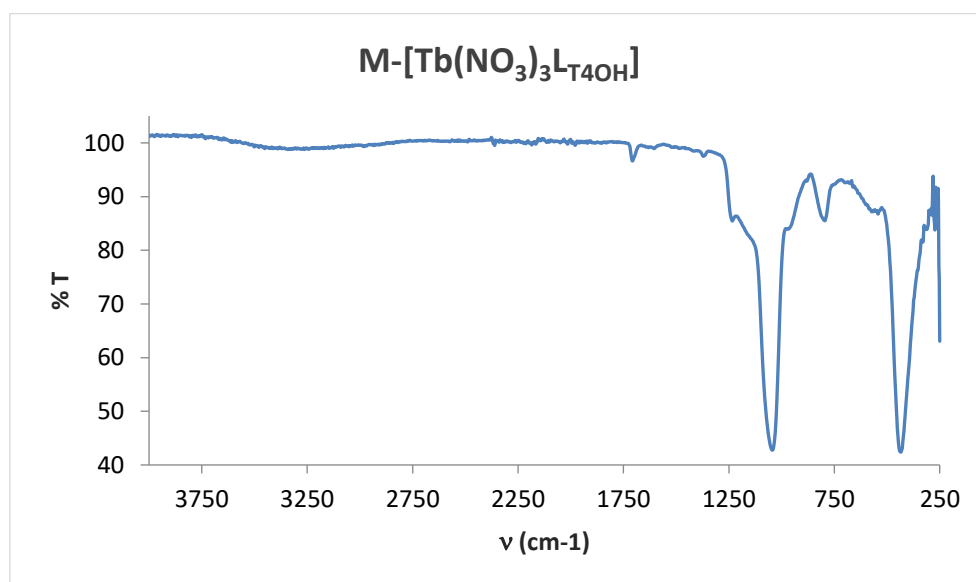
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.215.** Espectros de excitación y emisión de  $M-[Eu(NO_3)_3]L_{T4OH}$  en estado sólido, el gráfico de la izquierda es el obtenido a temperatura ambiente (RT) y el de la derecha a baja temperatura (77 K).

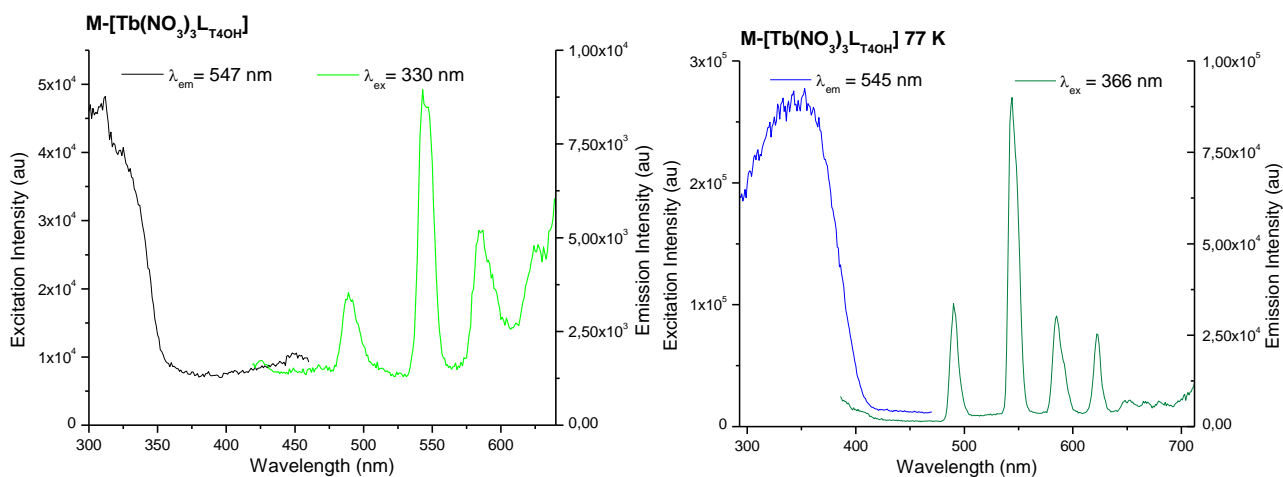
$M-[Tb(NO_3)_3]L_{T4OH}$ .

- **Espectro IR.**



**Figura A.216.** Espectro IR del compuesto  $M-[Tb(NO_3)_3]L_{T4OH}$ .

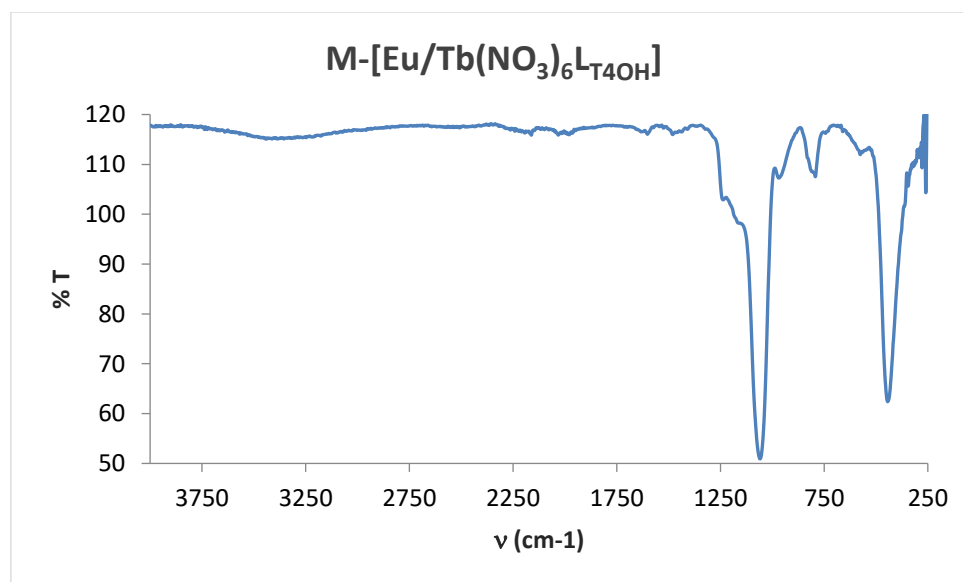
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.217.** Espectros de excitación y emisión de  $M-[Tb(NO_3)_3]L_{4OH}$  en estado sólido, el gráfico de la izquierda corresponde al obtenido a temperatura ambiente (RT) y a la derecha el de baja temperatura (77 K).

$M-[Eu/Tb(NO_3)_6]L_{4OH}$ , 33/67, 33 % de  $[Eu(NO_3)_3]L_{4OH}$  y 67 % de  $[Tb(NO_3)_3]L_{4OH}$ .

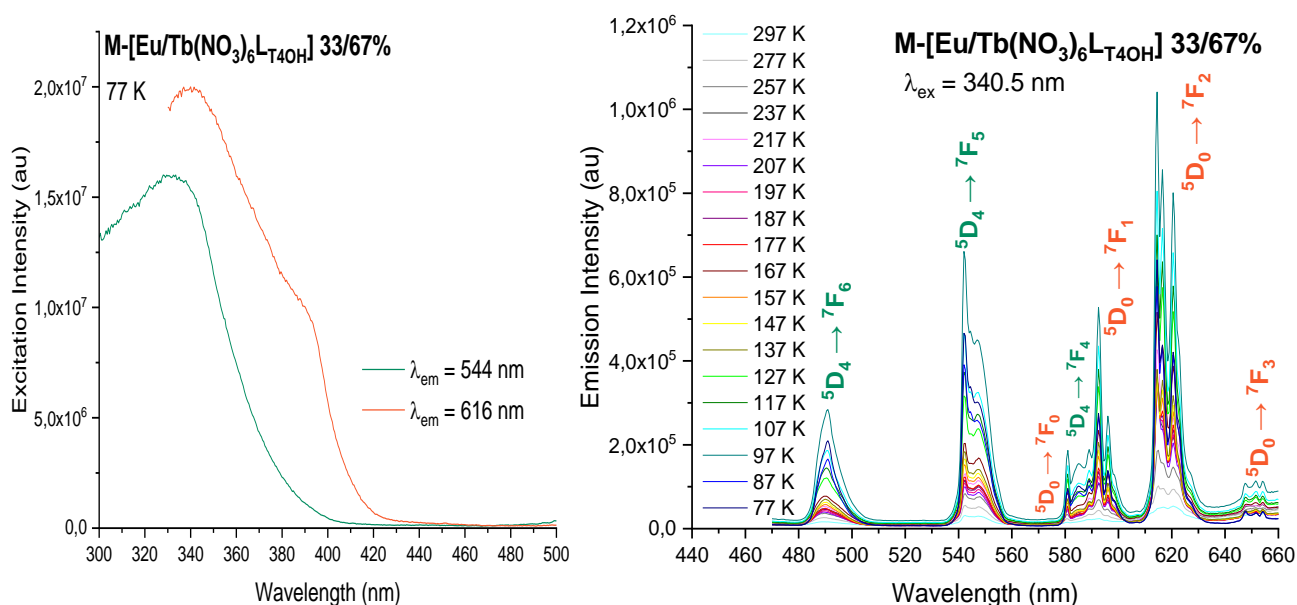
- **Espectro IR.**



**Figura A.218.** Espectro IR del compuesto  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6]L_{4OH}$ .



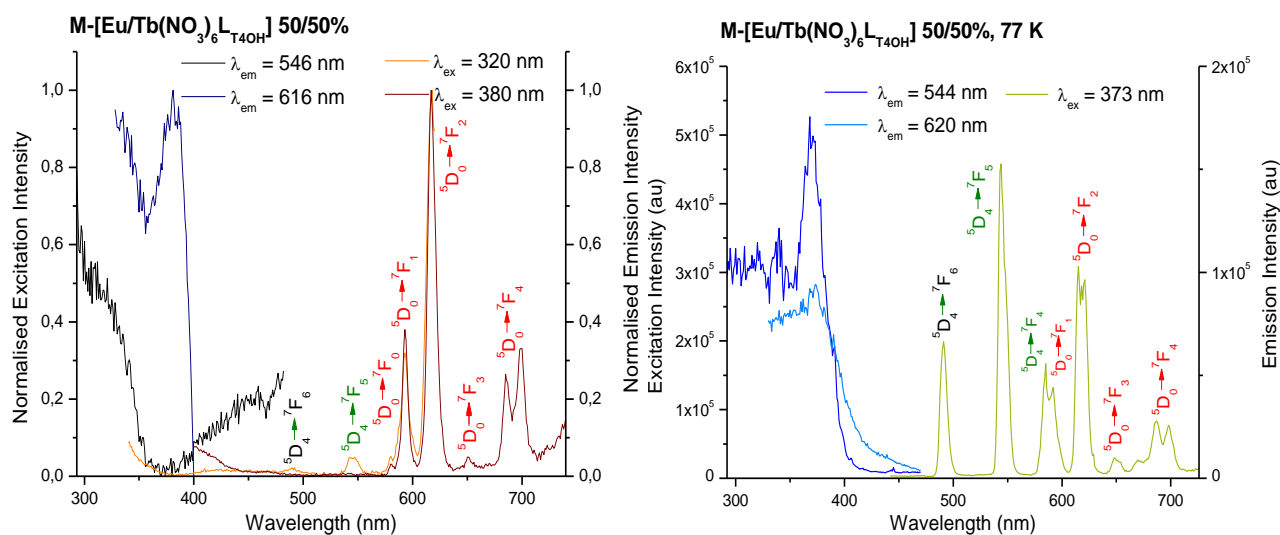
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.219.** Espectros de excitación (izquierda) a 77 K y emisión (derecha) de  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6] \cdot L_{T4OH}$  33/67% de 77 K a 297 K y ambos casos en estado sólido.

$M-[Eu/Tb(NO_3)_6] \cdot L_{T4OH}$ , 50/50, 50 % de  $[Eu(NO_3)_3] \cdot L_{T4OH}$  y 50 % de  $[Tb(NO_3)_3] \cdot L_{T4OH}$ .

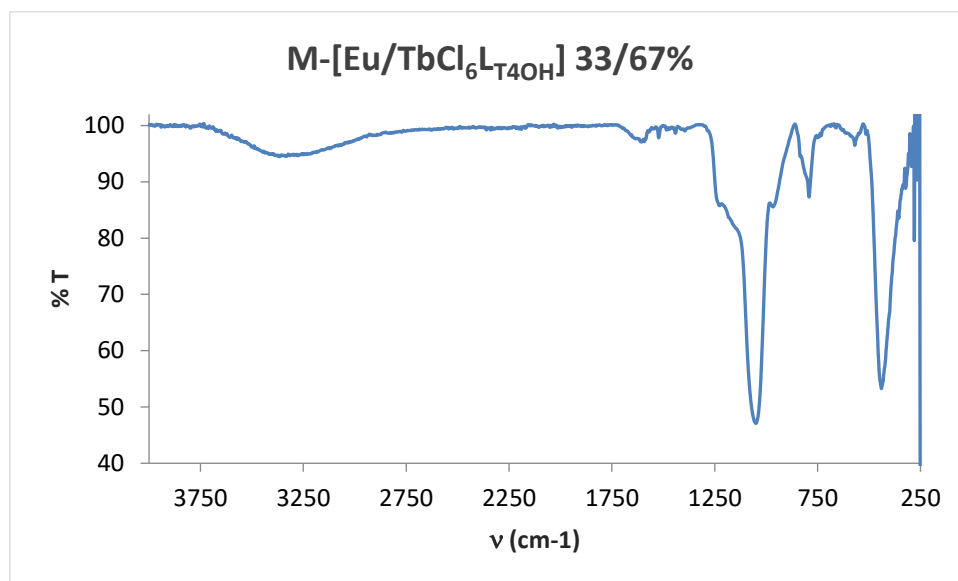
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.220.** Espectros de excitación y emisión de  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6] \cdot L_{T4OH}$  50/50% en estado sólido, el gráfico de la izquierda a temperatura ambiente (RT) y el de la derecha a baja temperatura (77 K).

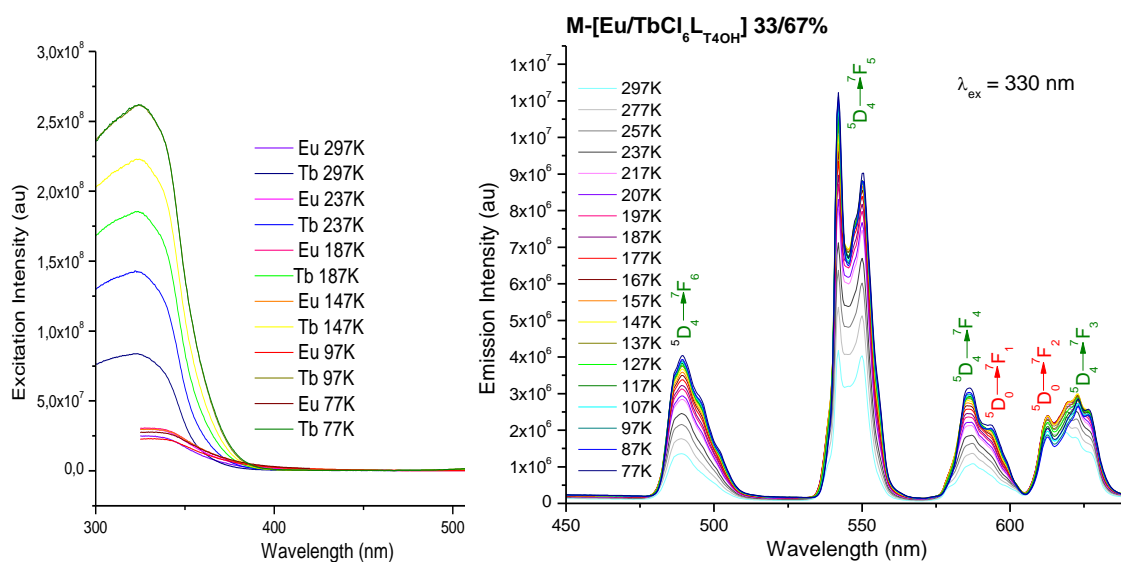
M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4OH</sub>], 33/67, 33 % de [EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>] y 67 % de [TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

- Espectro IR.**



**Figura A.221.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4OH</sub>] 33/67%.

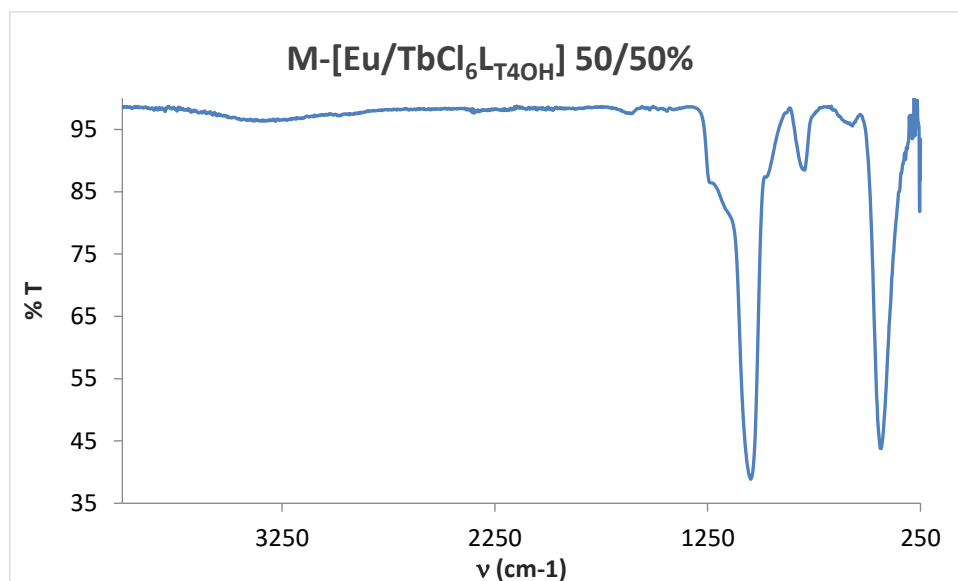
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.222.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4OH</sub>] 33/67% en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato.

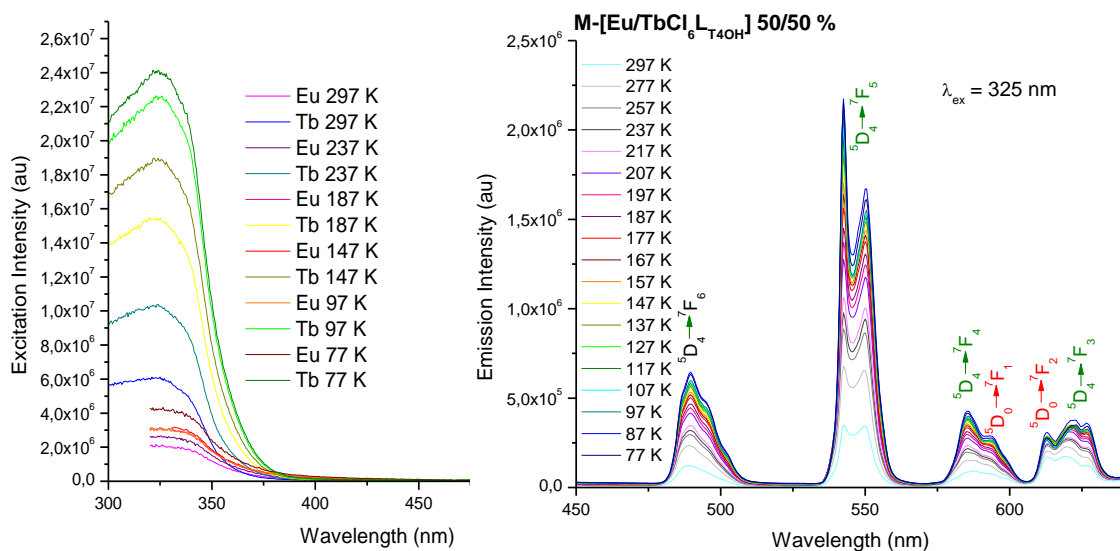
M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4OH</sub>], 50/50, 50 % de [EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>] y 50 % de [TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

- Espectro IR.**



**Figura A.223.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4OH</sub>] 50/50%.

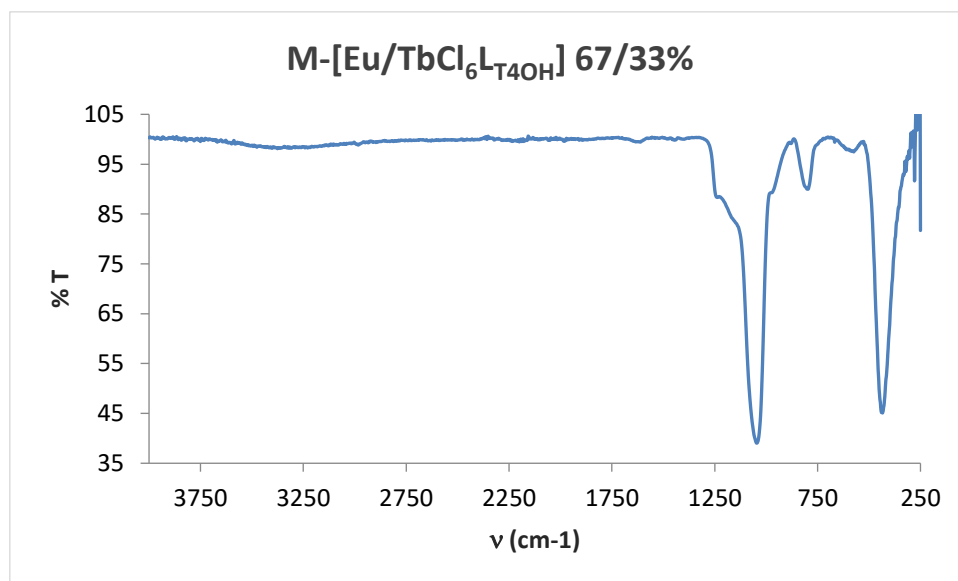
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.224.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4OH</sub>] 50/50% en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato.

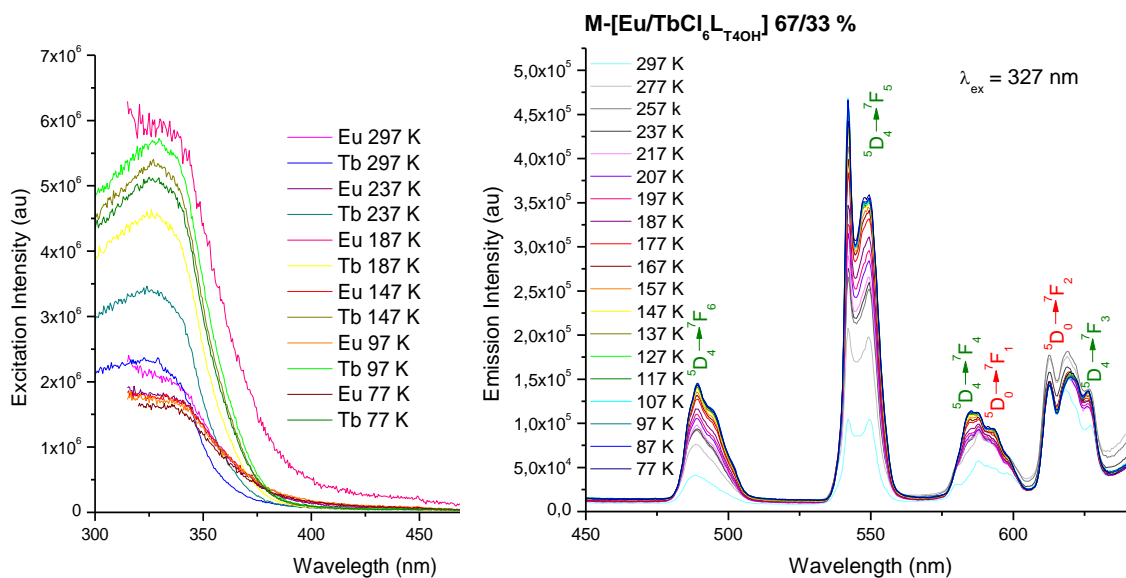
M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4OH</sub>], 67/33, 67 % de [EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>] y 33 % de [TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

- Espectro IR.**



**Figura A.225.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4OH</sub>] 67/33.

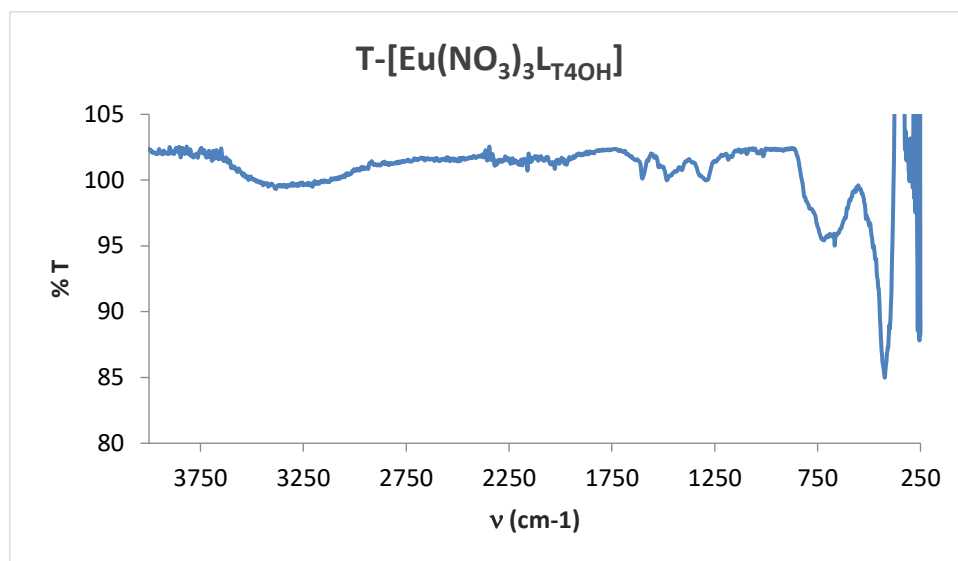
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.226.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4OH</sub>] 67/33% en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato.

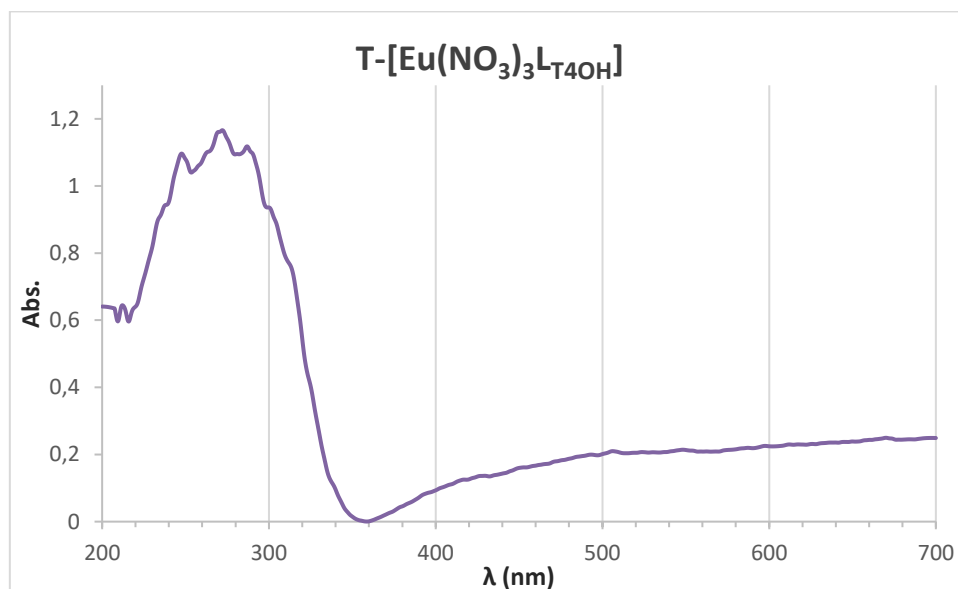
T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

- **Espectro IR.**



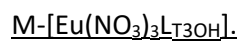
**Figura A.227.** Espectro IR del compuesto T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

- **Espectro UV.**

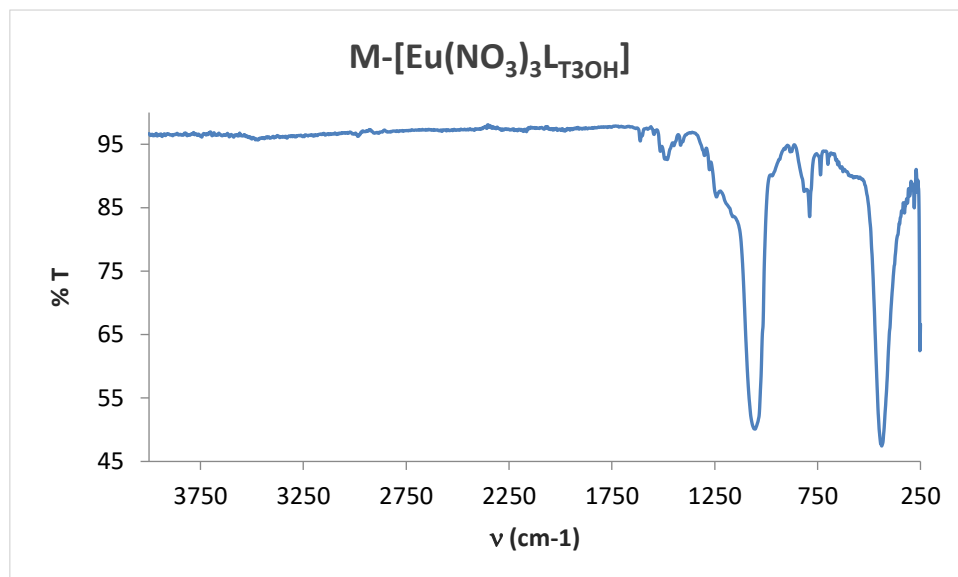


**Figura A.228.** Espectro UV del compuesto T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4OH</sub>].

**Derivados de  $L_{T3OH}$  anclados a una matriz.**

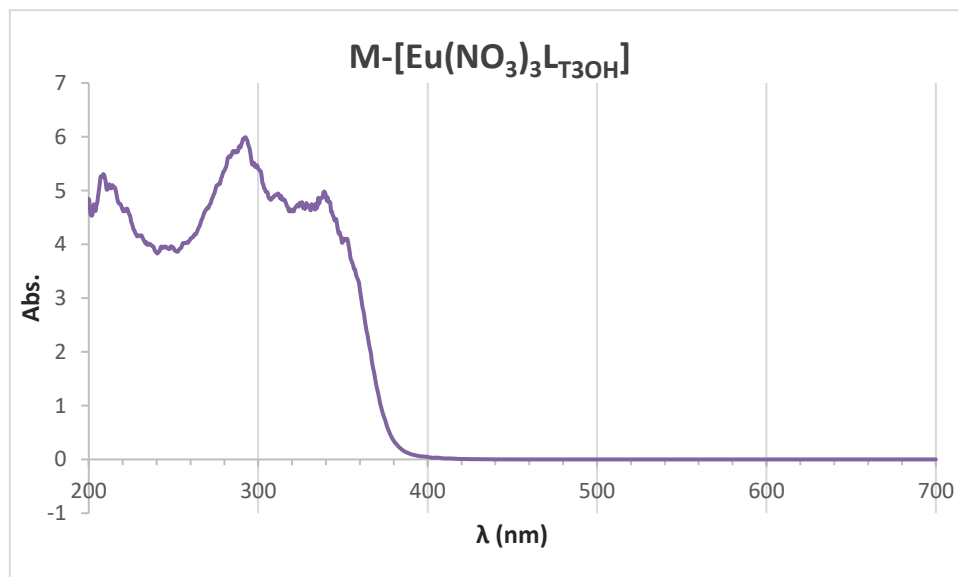


- **Espectro IR.**



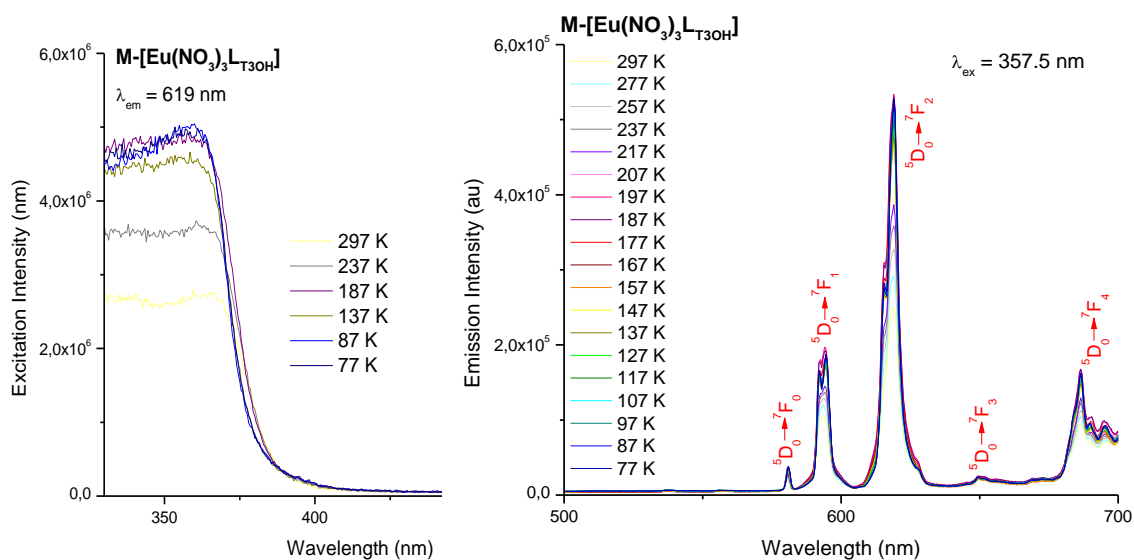
**Figura A.229.** Espectro IR del compuesto  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$ .

- **Espectro UV.**



**Figura A.230.** Espectro UV del compuesto  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T3OH}]$ .

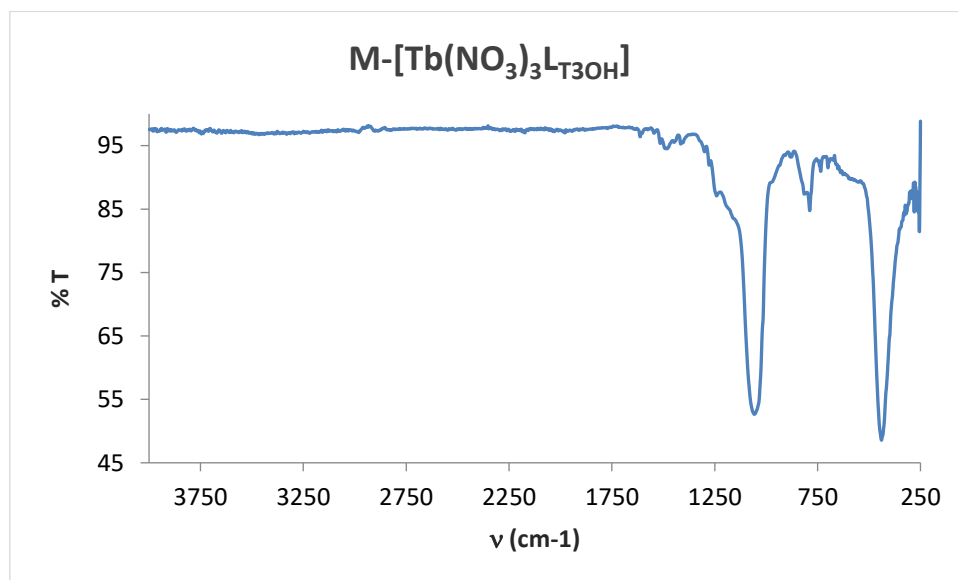
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.231.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $M-[Eu(NO_3)_3] \cdot 3L_{T3OH}$  en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato.

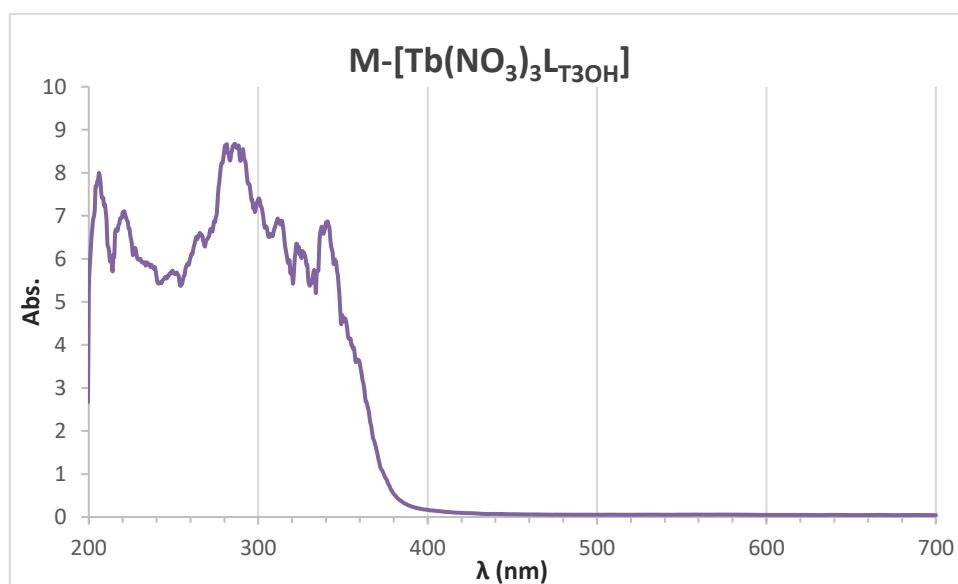
$M-[Tb(NO_3)_3] \cdot 3L_{T3OH}$

- Espectro IR.**



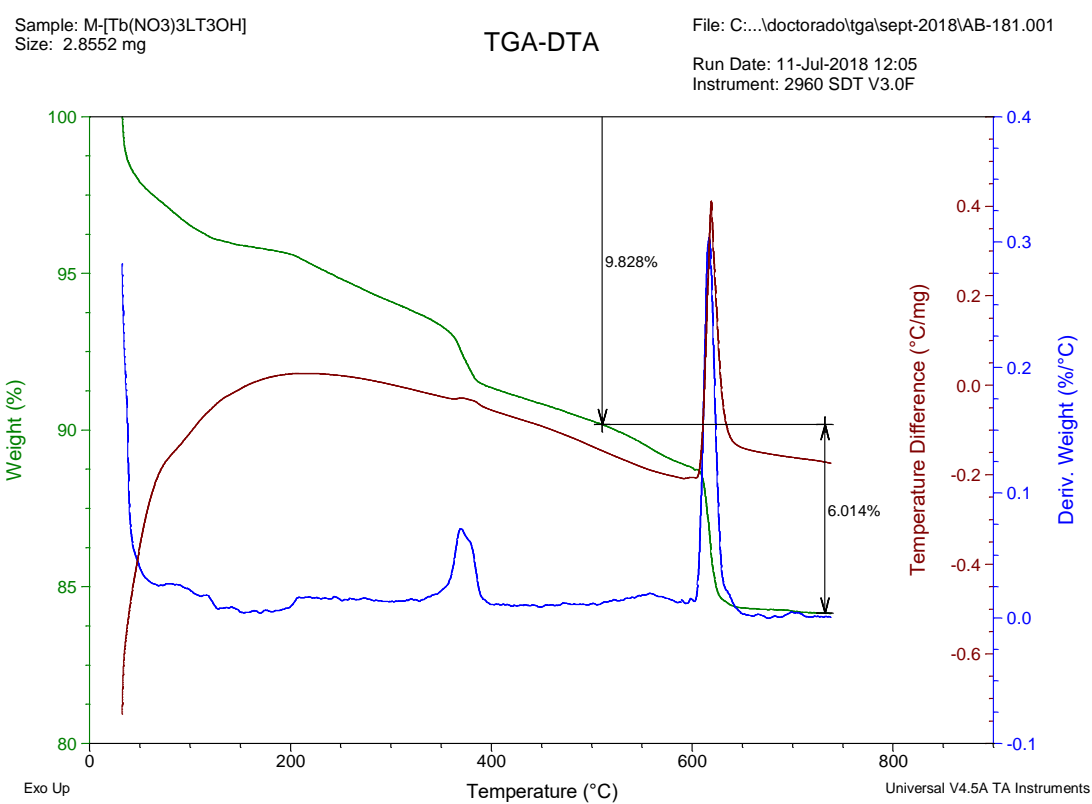
**Figura A.232.** Espectro IR del compuesto  $M-[Tb(NO_3)_3] \cdot 3L_{T3OH}$ .

- **Espectro UV.**



**Figura A.233.** Espectro UV del compuesto M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·3L<sub>T3OH</sub>].

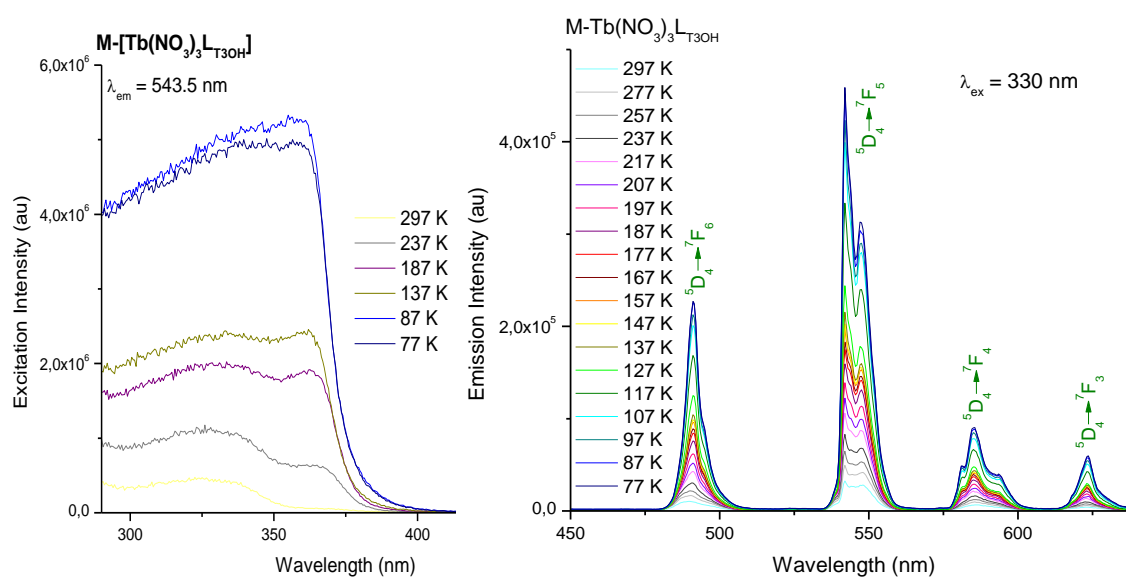
- **TGA.**



**Figura A.234.** TGA del compuesto M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·3L<sub>T3OH</sub>].



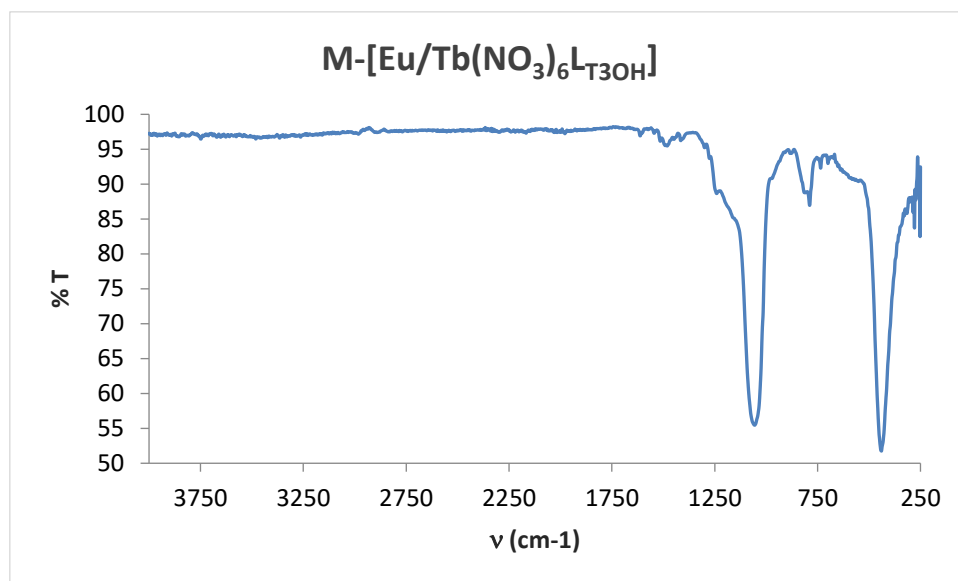
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.235.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $M-[Tb(NO_3)_3]L_{T3OH}$  en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato.

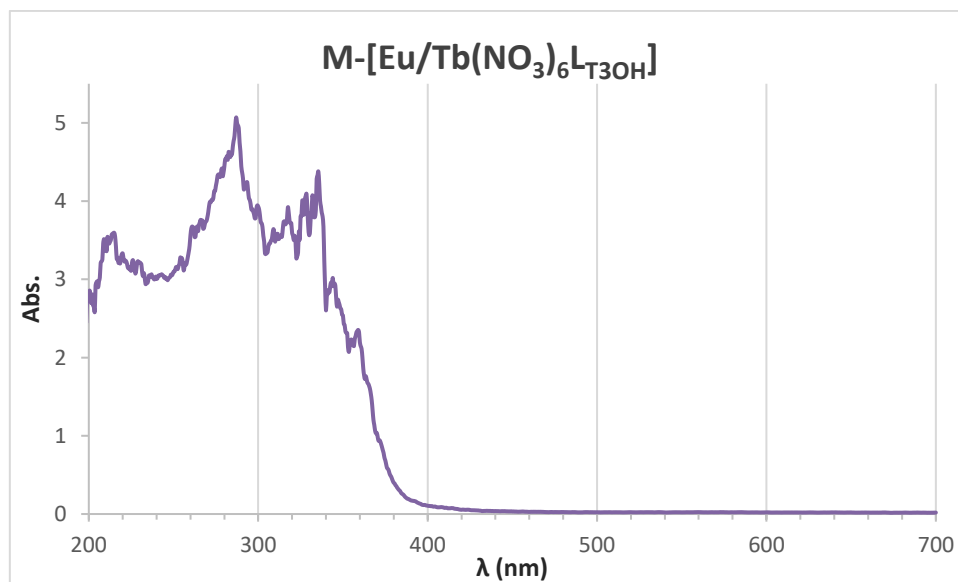
M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] al 50/50%.

- ***Espectro IR.***



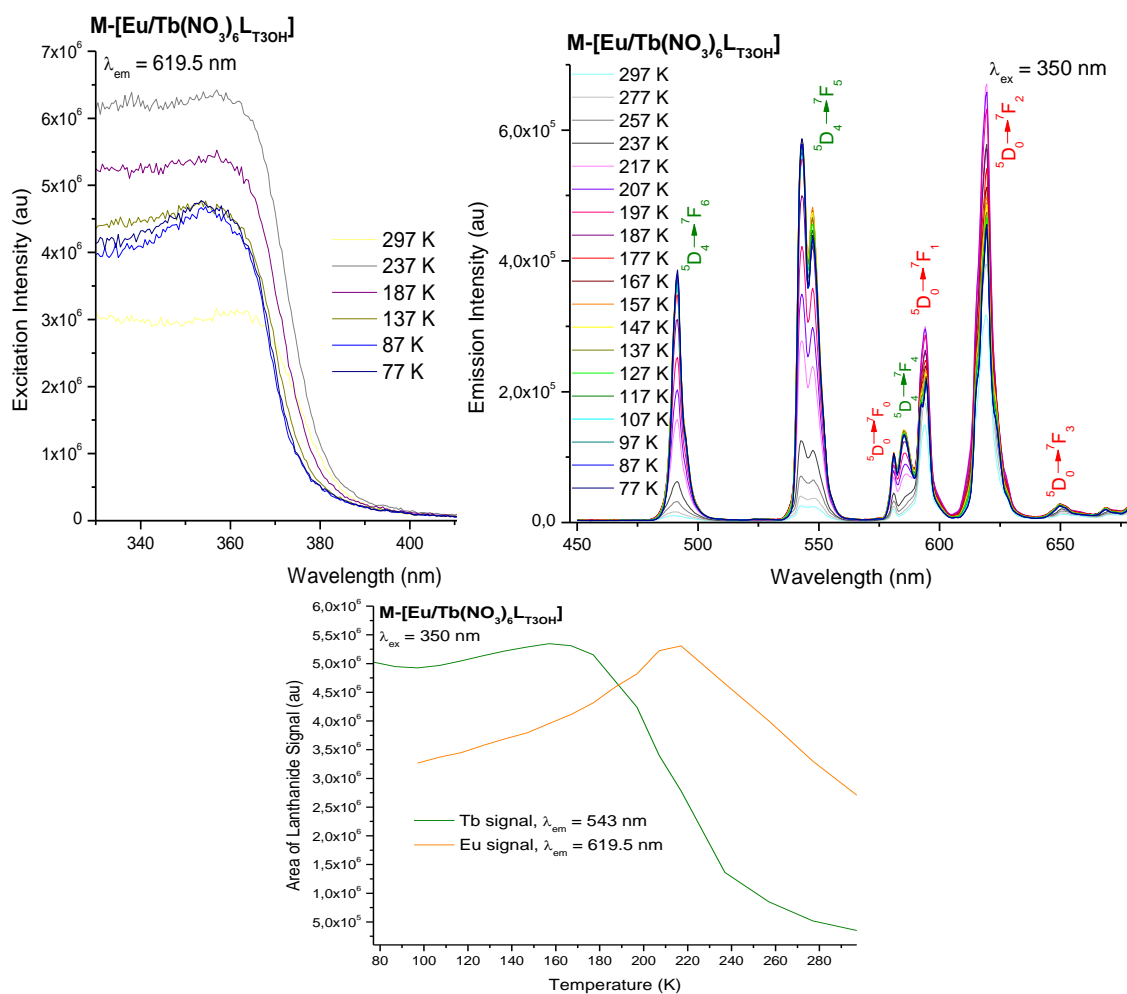
**Figura A.236.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] 50/50%.

- ***Espectro UV.***



**Figura A.237.** Espectro UV del compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] 50/50%.

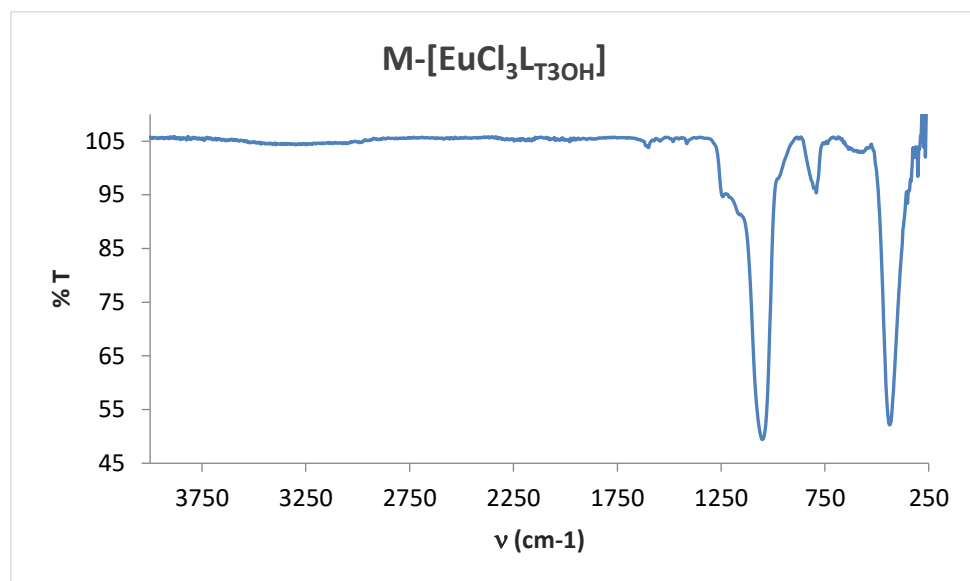
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.238.** Espectros de excitación (izquierda, superior) y emisión (derecha, superior) de  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6] \cdot L_{T3OH}$  en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato. El gráfico inferior representa la variación del área de la señal más característica de cada lantánido frente a la temperatura.

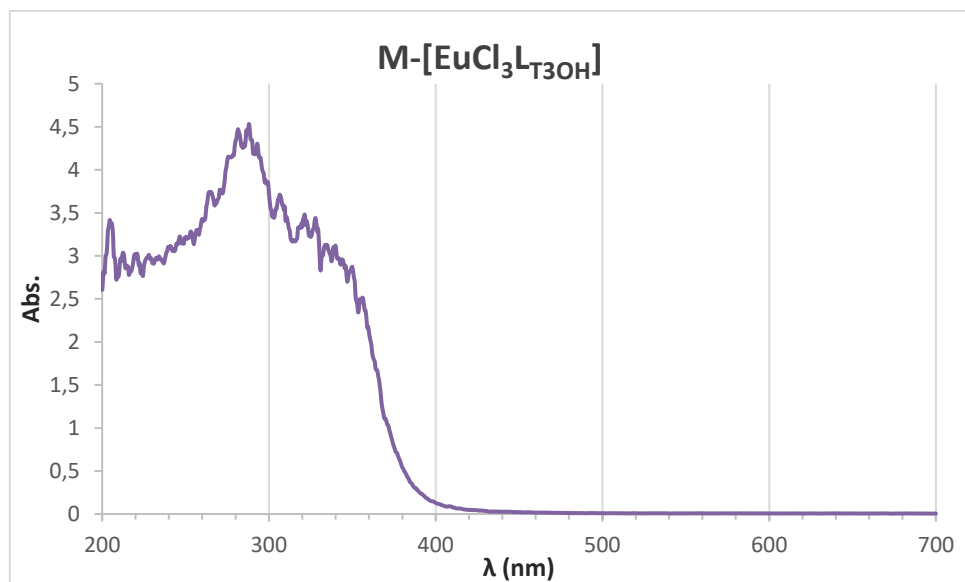
M-[EuCl<sub>3</sub>L-T<sub>3</sub>OH].

- ***Espectro IR.***



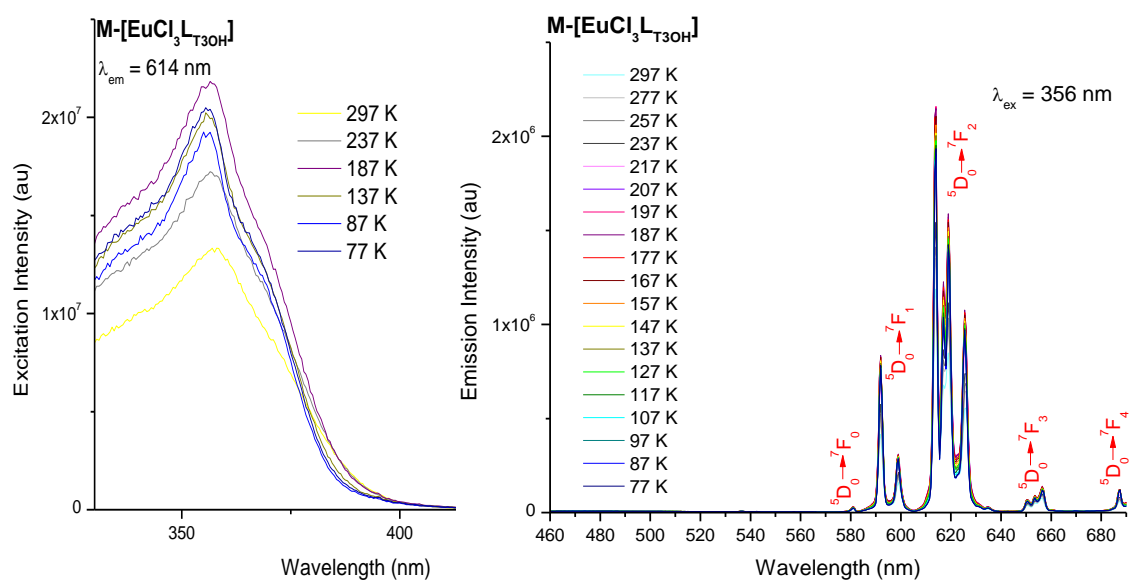
**Figura A.239.** Espectro IR del compuesto M-[EuCl<sub>3</sub>L-T<sub>3</sub>OH].

- ***Espectro UV.***



**Figura A.240.** Espectro UV del compuesto M-[EuCl<sub>3</sub>L-T<sub>3</sub>OH].

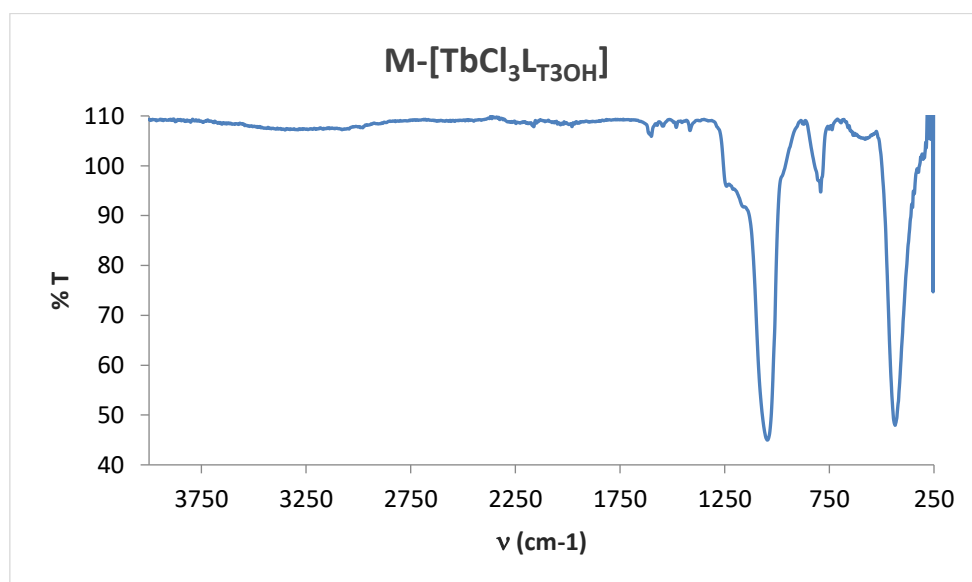
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.241.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $M-[EuCl_3L_{T3OH}]$  en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato.

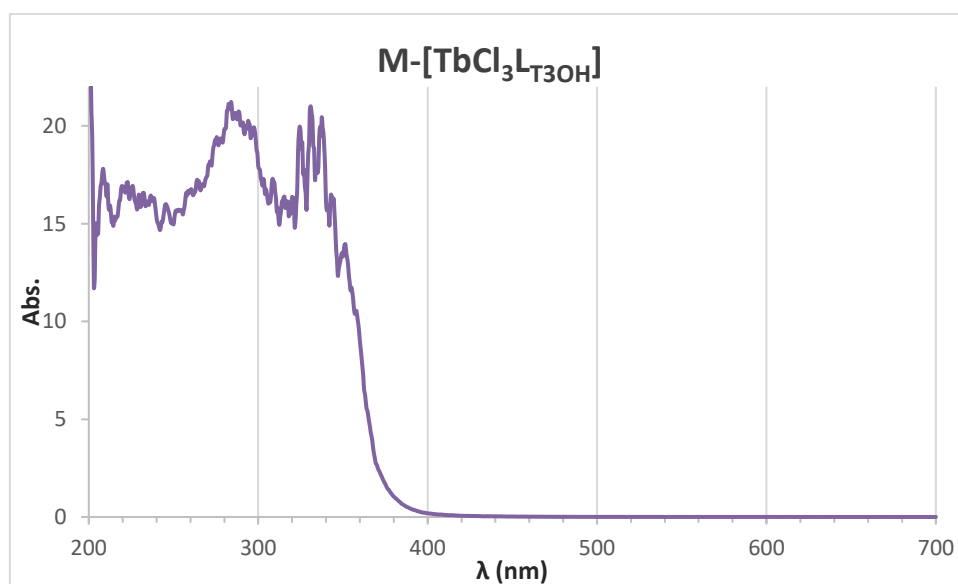
$M-[TbCl_3L_{T3OH}]$ .

- **Espectro IR.**



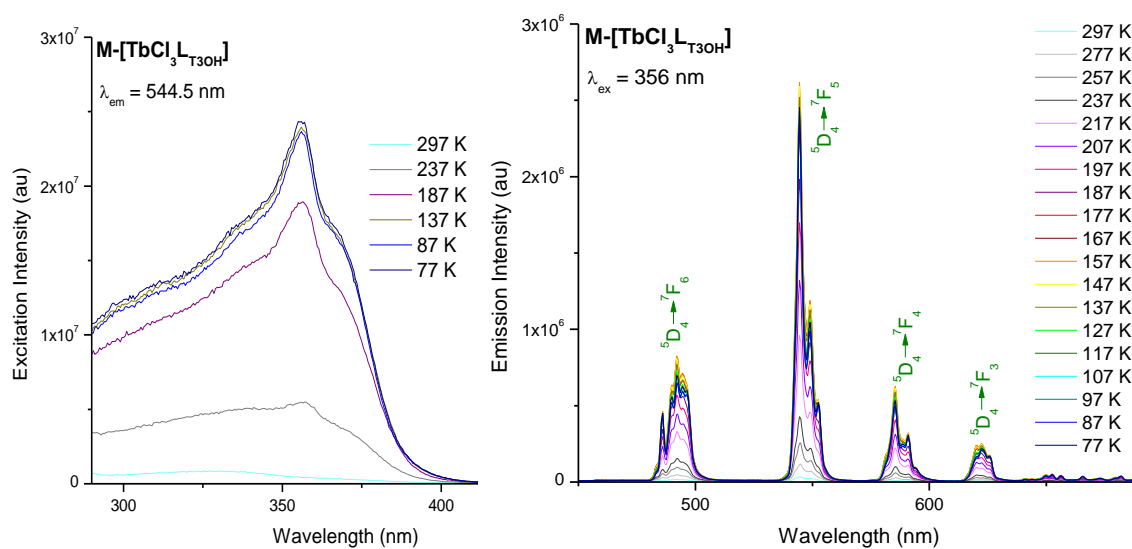
**Figura A.242.** Espectro IR del compuesto  $M-[TbCl_3L_{T3OH}]$ .

- **Espectro UV.**



**Figura A.243.** Espectro UV del compuesto  $M-[TbCl_3L_{T3OH}]$ .

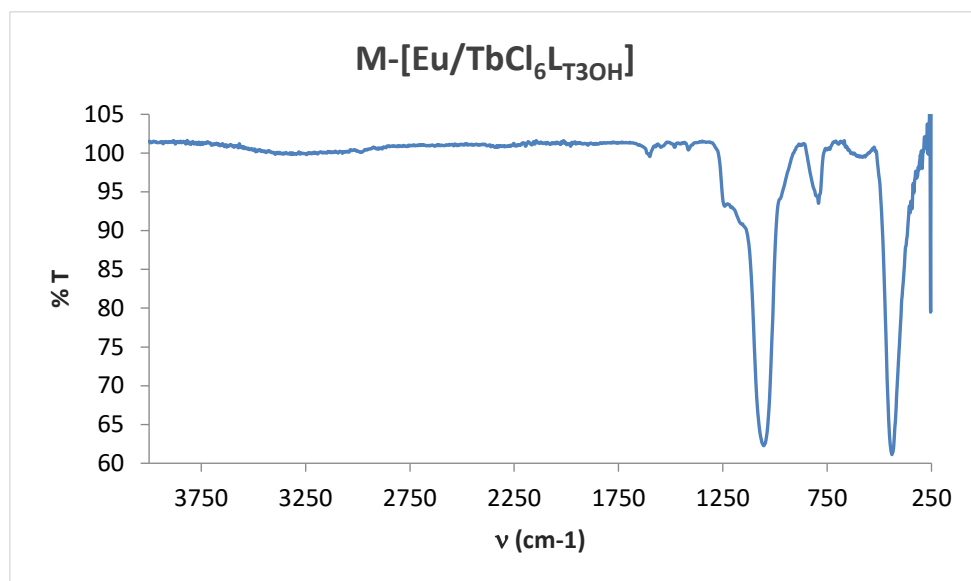
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.244.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $M-[TbCl_3L_{T3OH}]$  en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato.

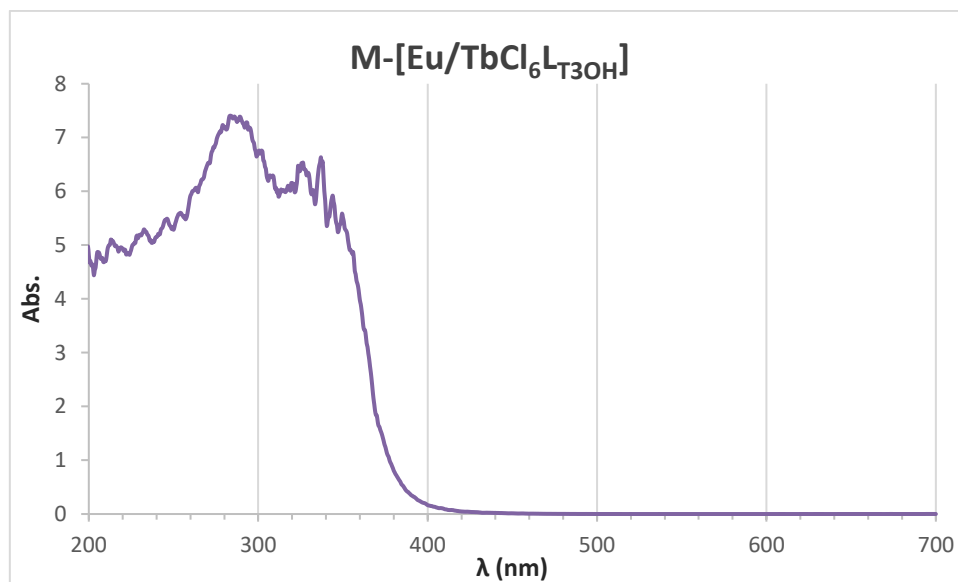
M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] al 50/50%.

- ***Espectro IR.***



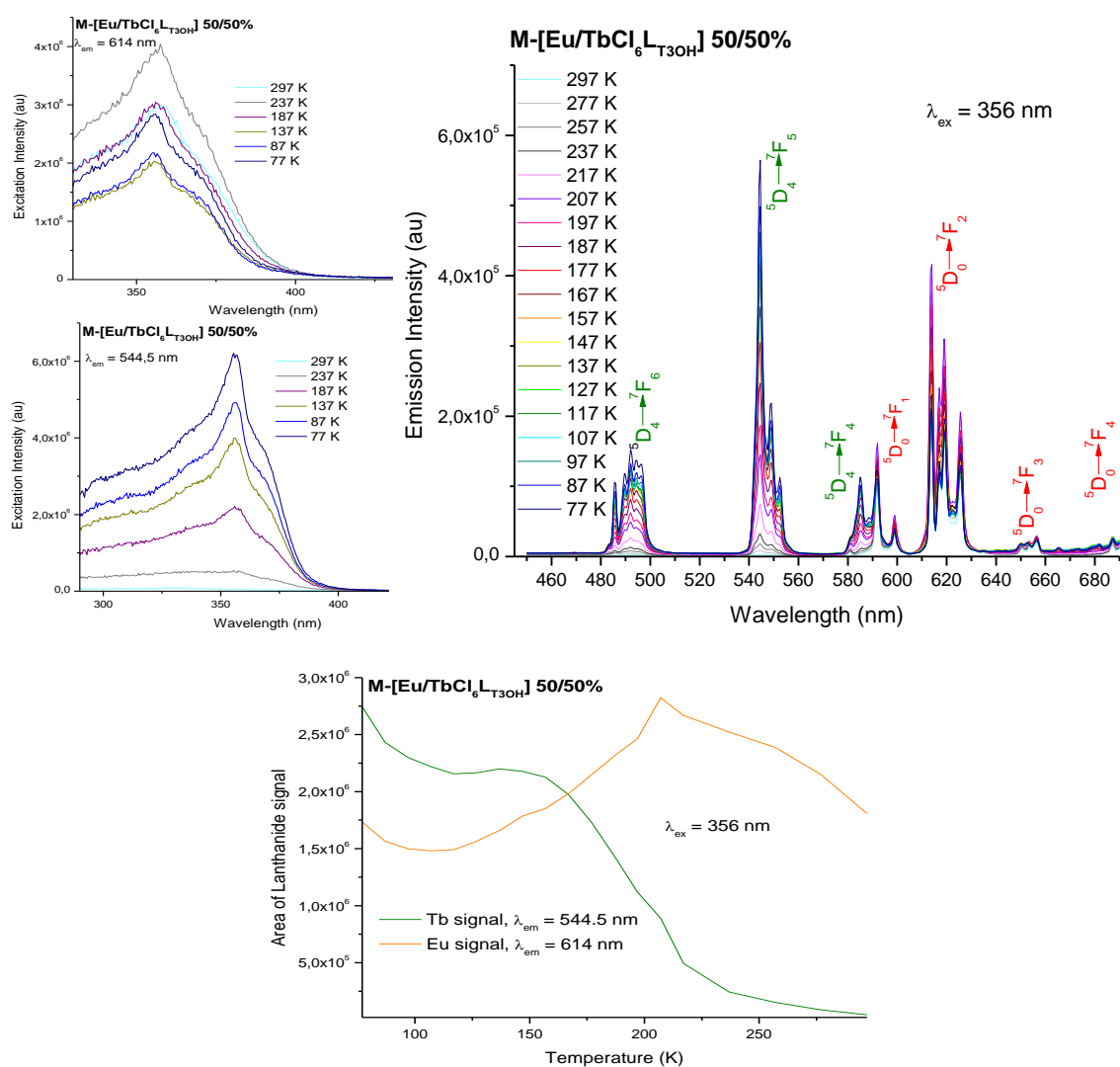
**Figura A.245.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] 50/50%.

- ***Espectro UV.***



**Figura A.246.** Espectro UV del compuesto M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] 50/50%.

• **Espectro de excitación y emisión.**

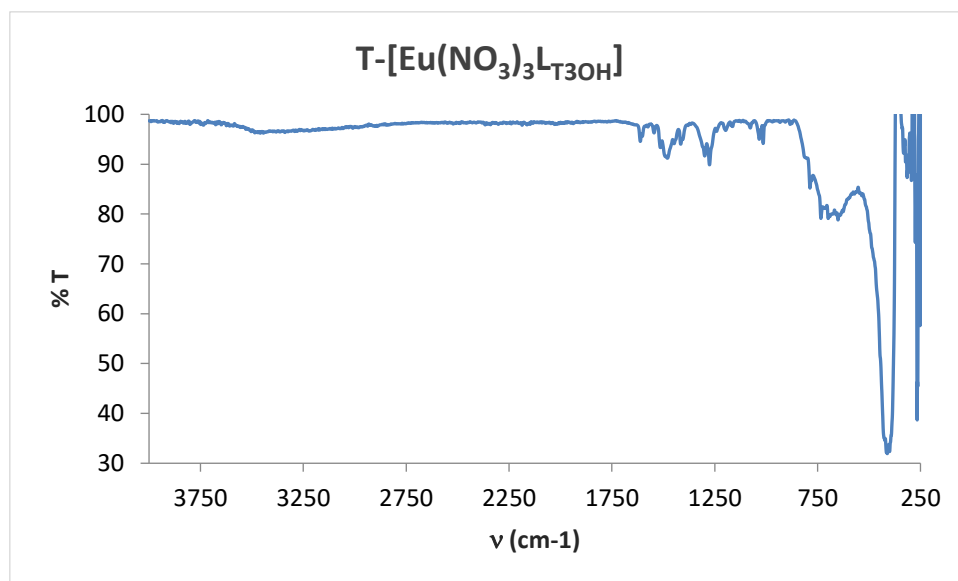


**Figura A.247.** Espectros de excitación (izquierda, superior) y emisión (derecha, superior) de M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L-T<sub>3</sub>OH] 50/50% en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato. El gráfico inferior representa la variación del área de la señal más característica de cada lantánido frente a la temperatura.



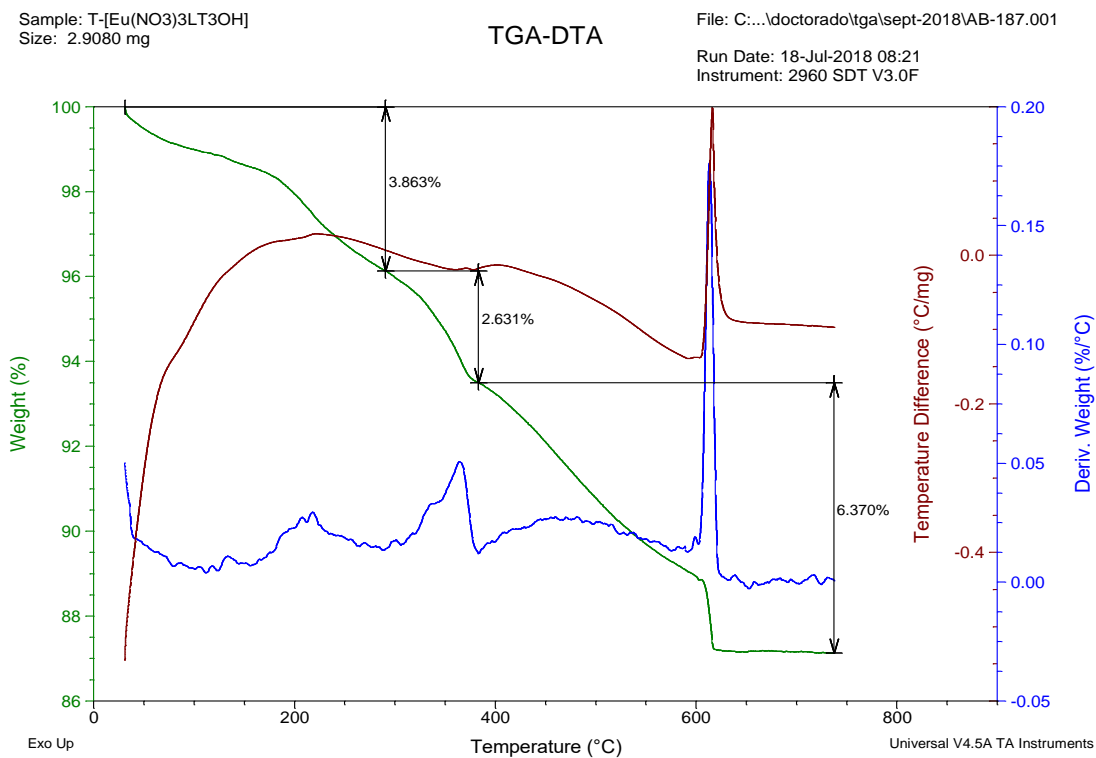
T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

• **Espectro IR.**



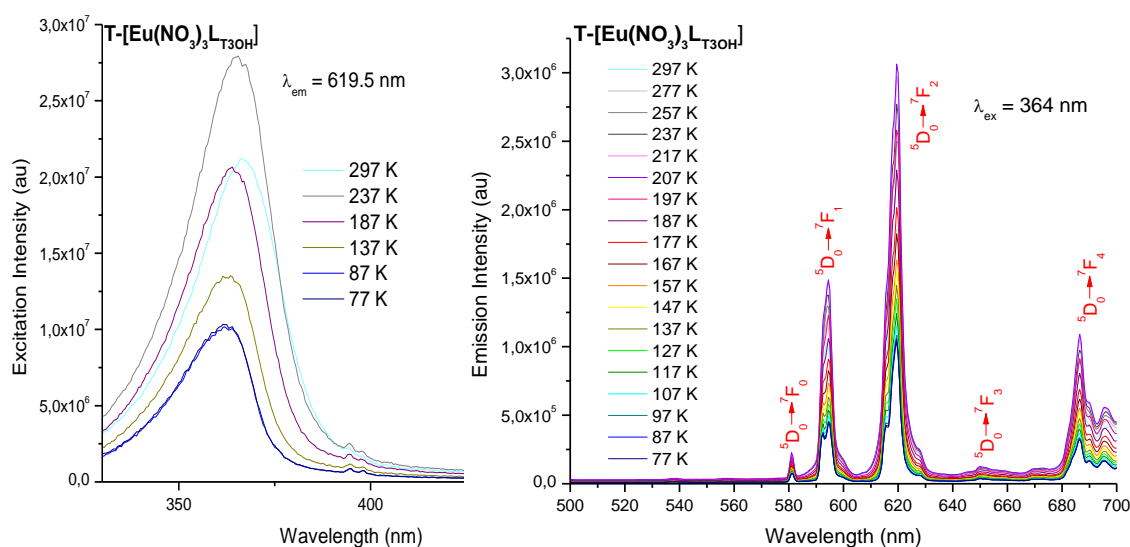
**Figura A.248.** Espectro IR del compuesto T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

• **TGA.**



**Figura A.249.** TGA del compuesto T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

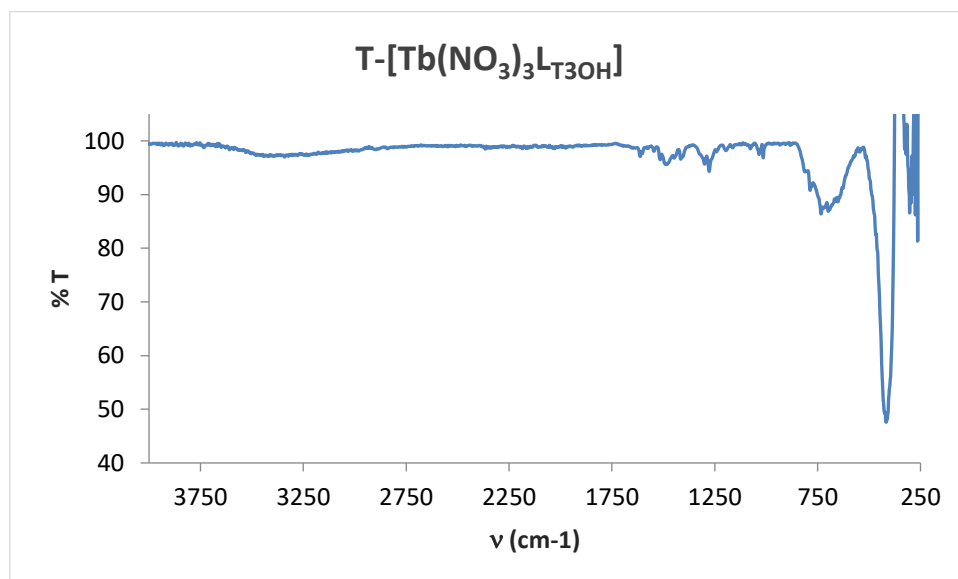
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.250.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $T-[Eu(NO_3)_3] \cdot L_{3T3OH}$  en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato.

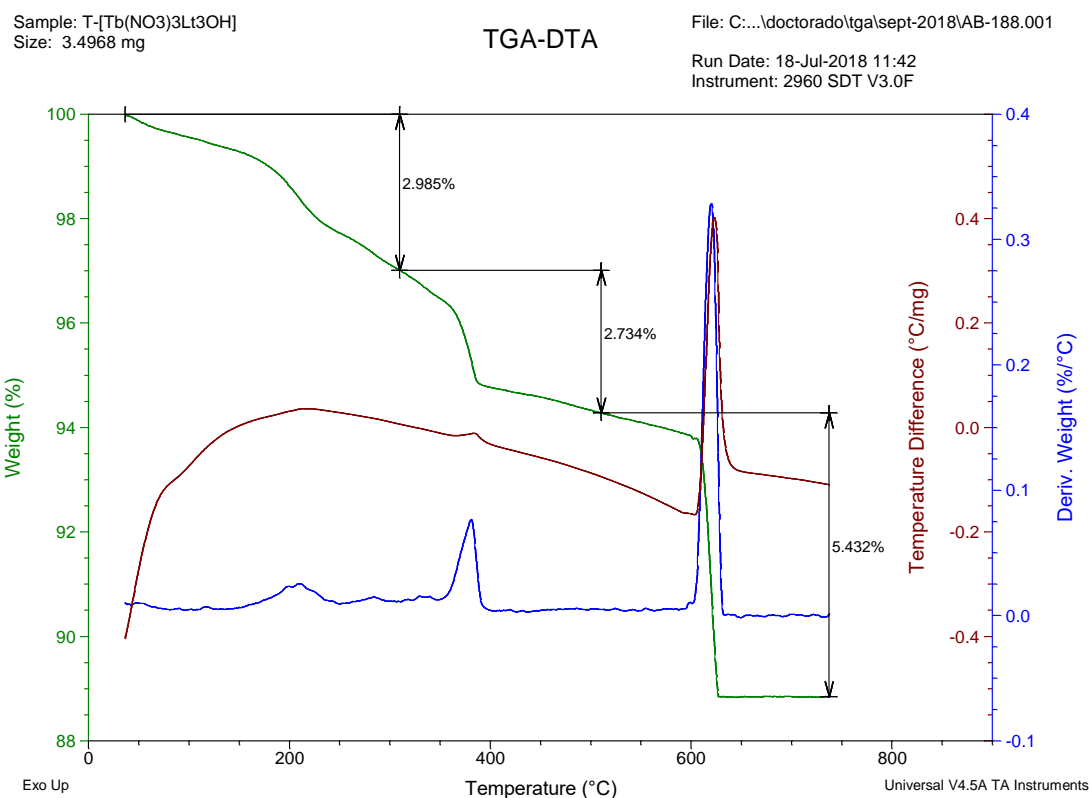
$T-[Tb(NO_3)_3] \cdot L_{3T3OH}$ .

• **Espectro IR.**



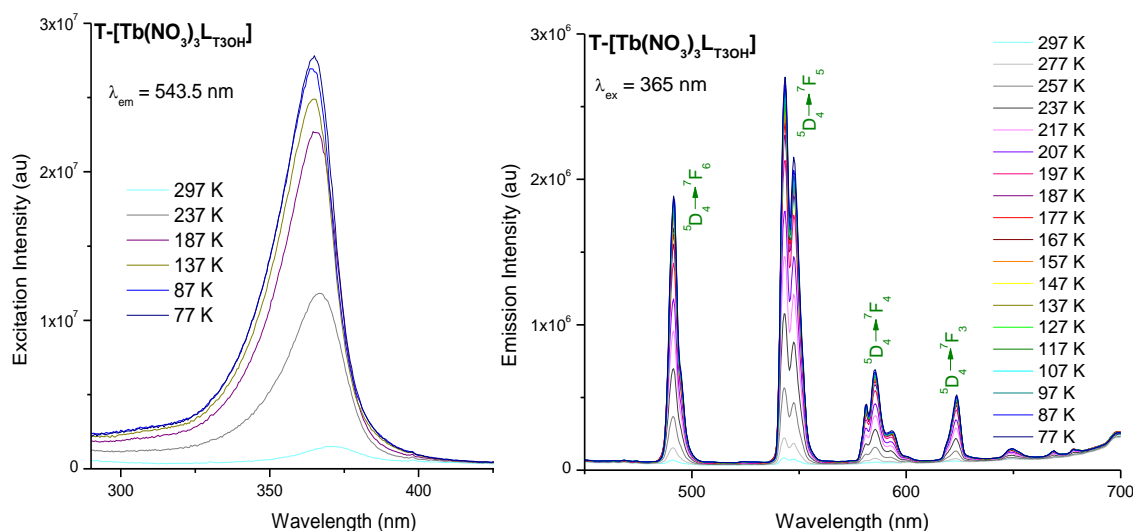
**Figura A.251.** Espectro IR del compuesto  $T-[Tb(NO_3)_3] \cdot L_{3T3OH}$ .

- **TGA.**



**Figura A.252.** TGA del compuesto T-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Lt<sub>3</sub>OH].

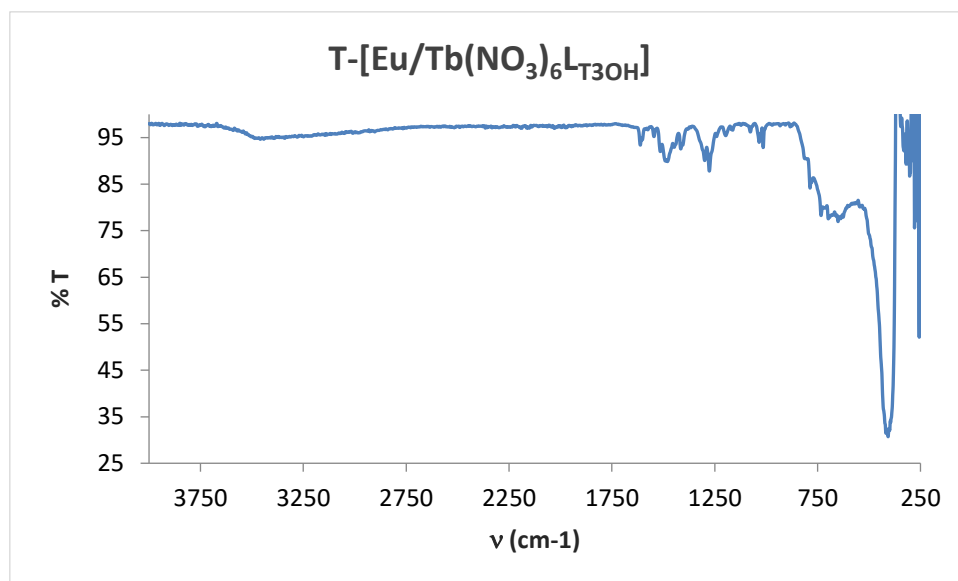
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.253.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Lt<sub>3</sub>OH] en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato.

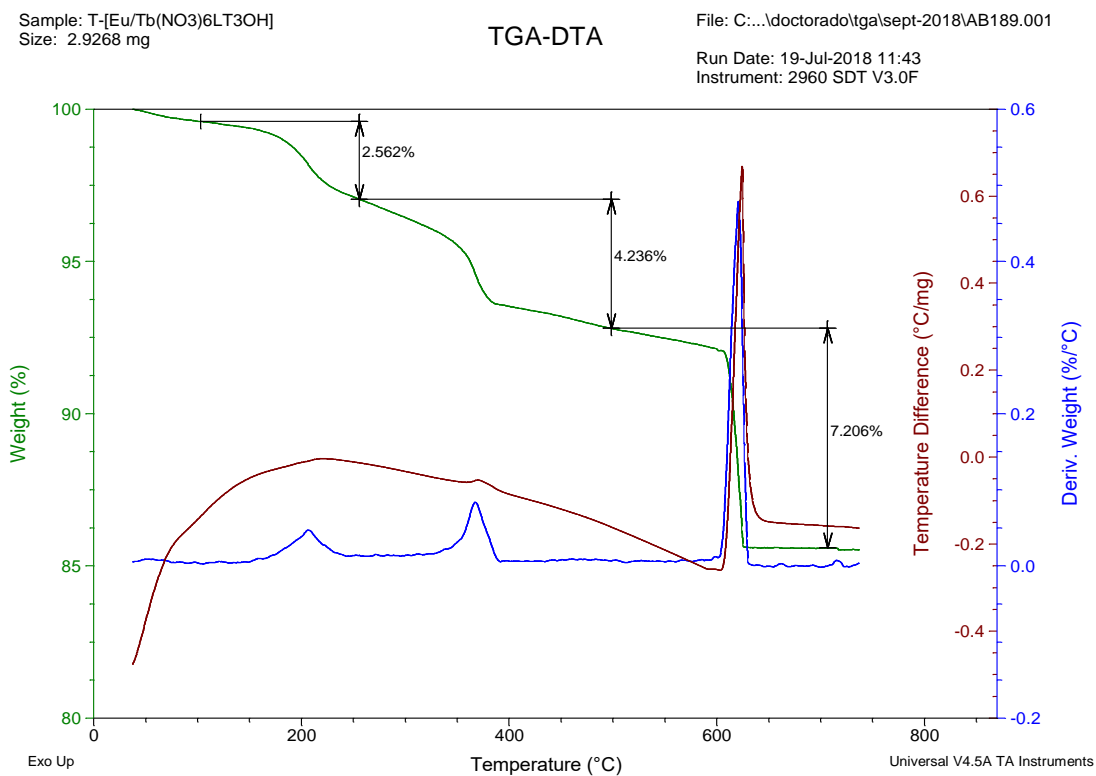
T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] al 50/50%.

• **Espectro IR.**



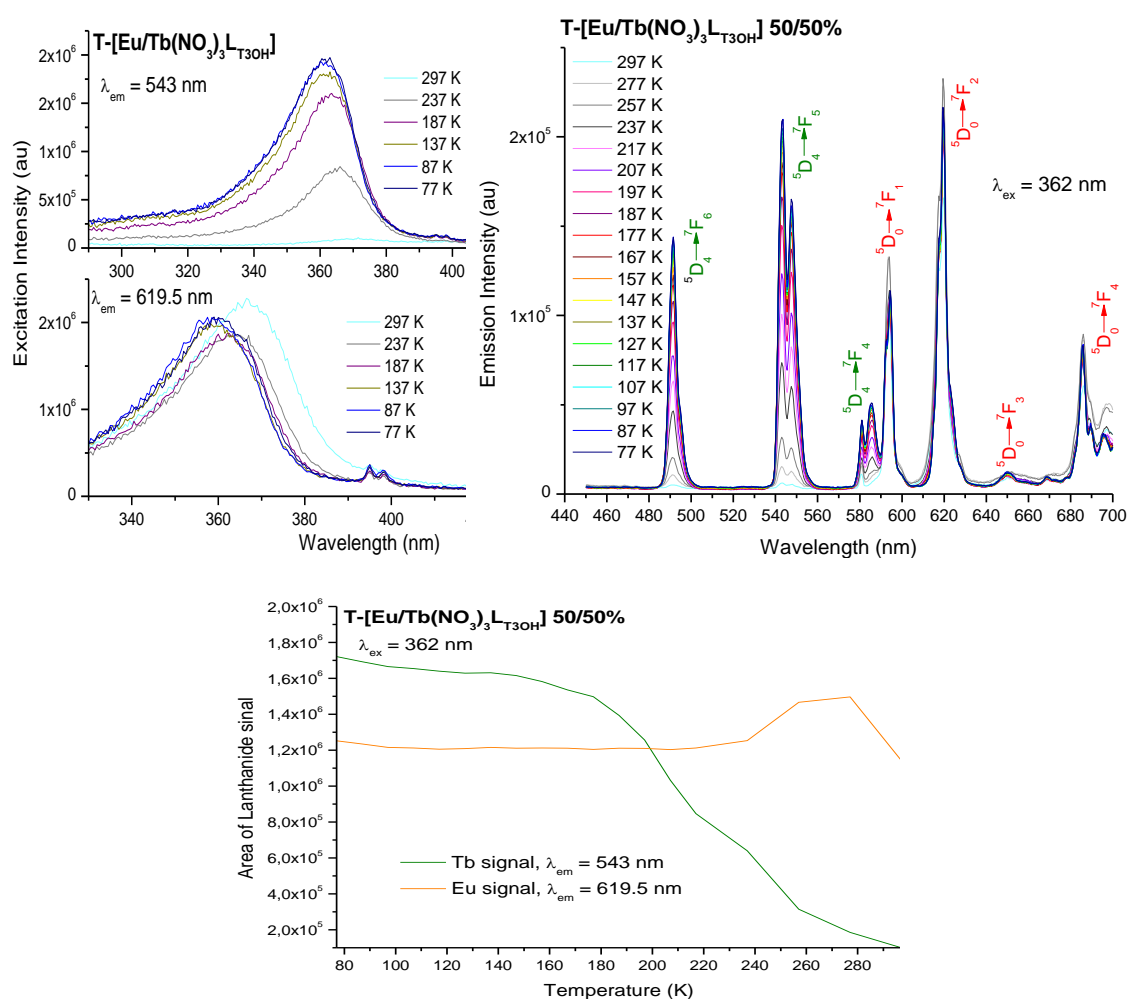
**Figura A.254.** Espectro IR del compuesto T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] 50/50%.

• **TGA.**



**Figura A.255.** TGA del compuesto T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] 50/50%.

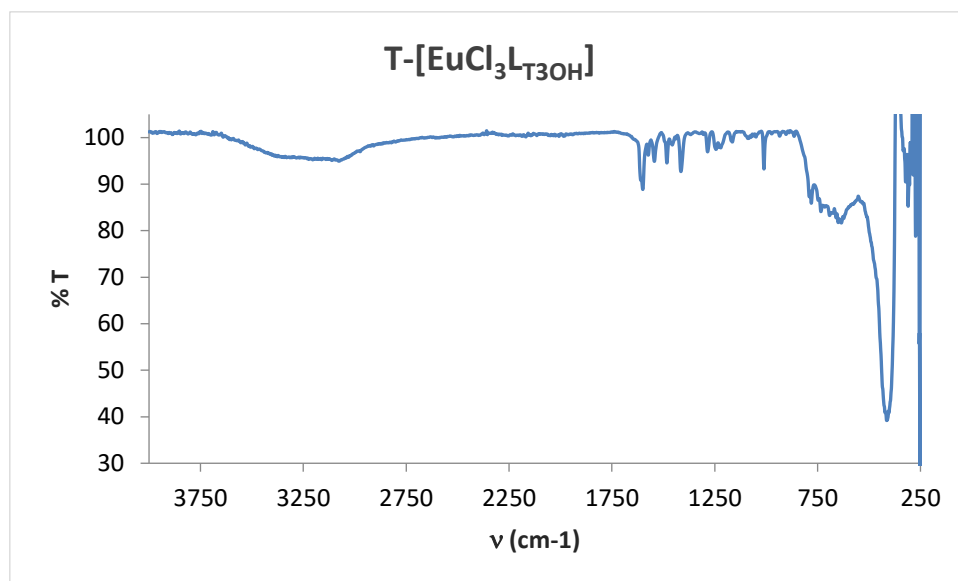
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.256.** Espectros de excitación (izquierda, superior) y emisión (derecha, superior) de  $T-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{3OH}]$  50/50% en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato. El gráfico inferior representa la variación del área de la señal más característica de cada lantánido frente a la temperatura.

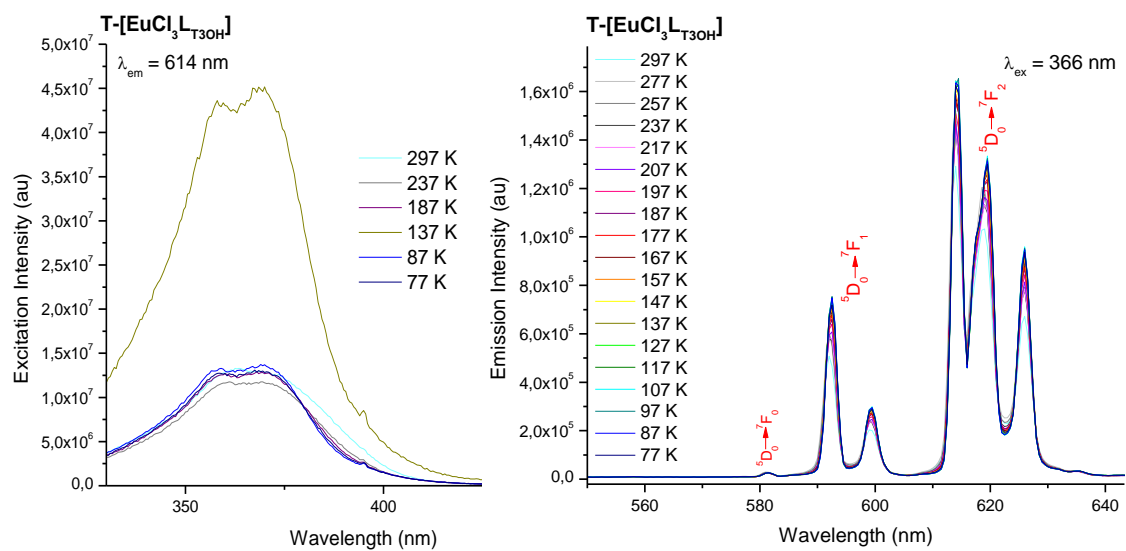
T-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

• **Espectro IR.**



**Figura A.257.** Espectro IR del compuesto T-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

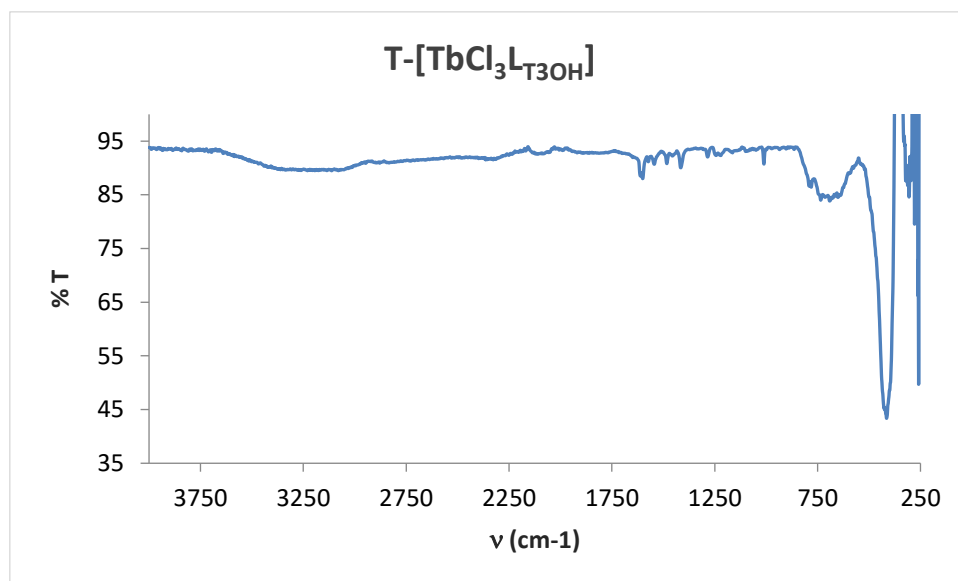
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.258.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>] en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato.

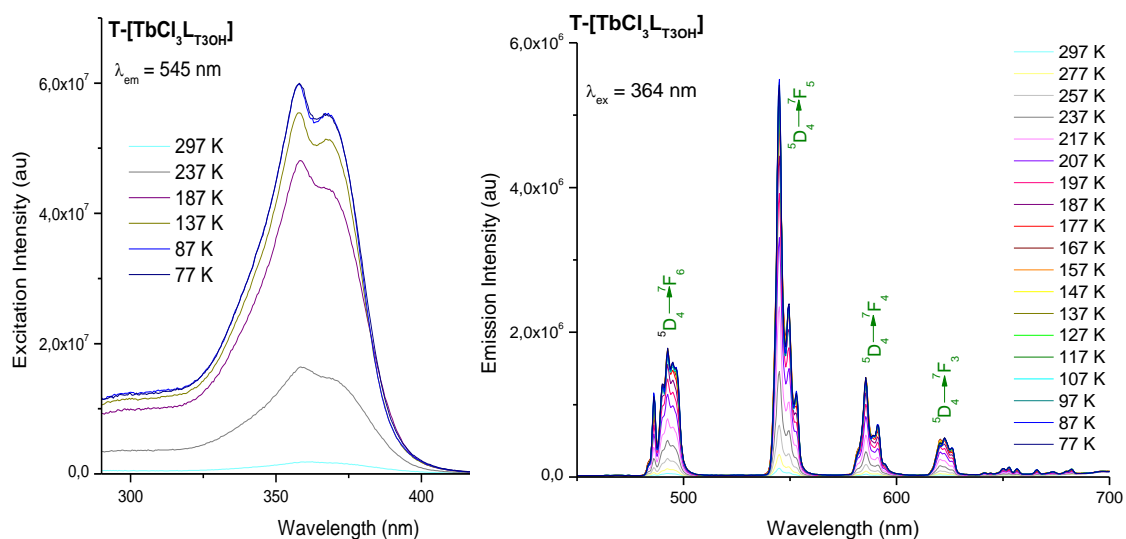
T-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

- Espectro IR.**



**Figura A.259.** Espectro IR del compuesto T-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

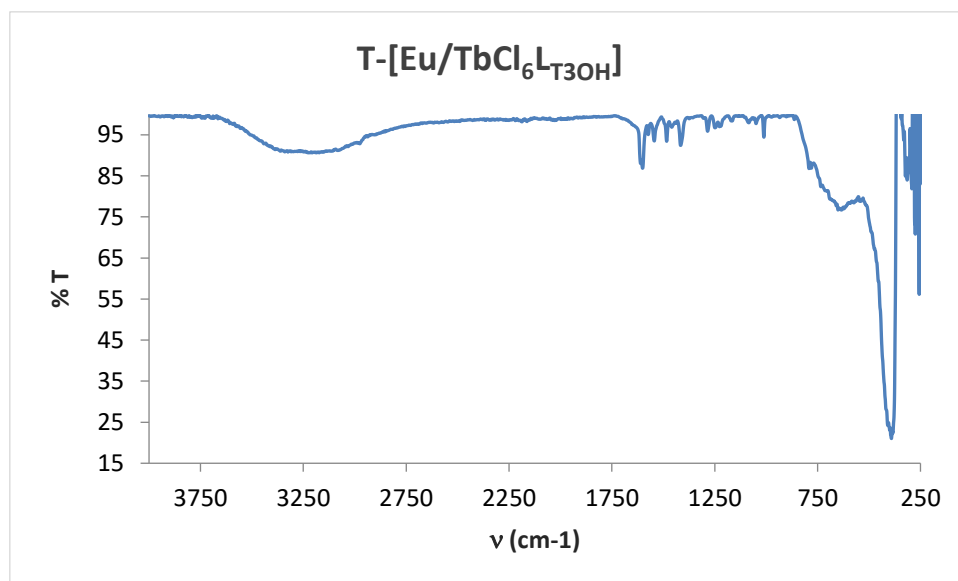
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.260.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>] en estado sólido, obtenidos a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato.

T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] al 50/50%.

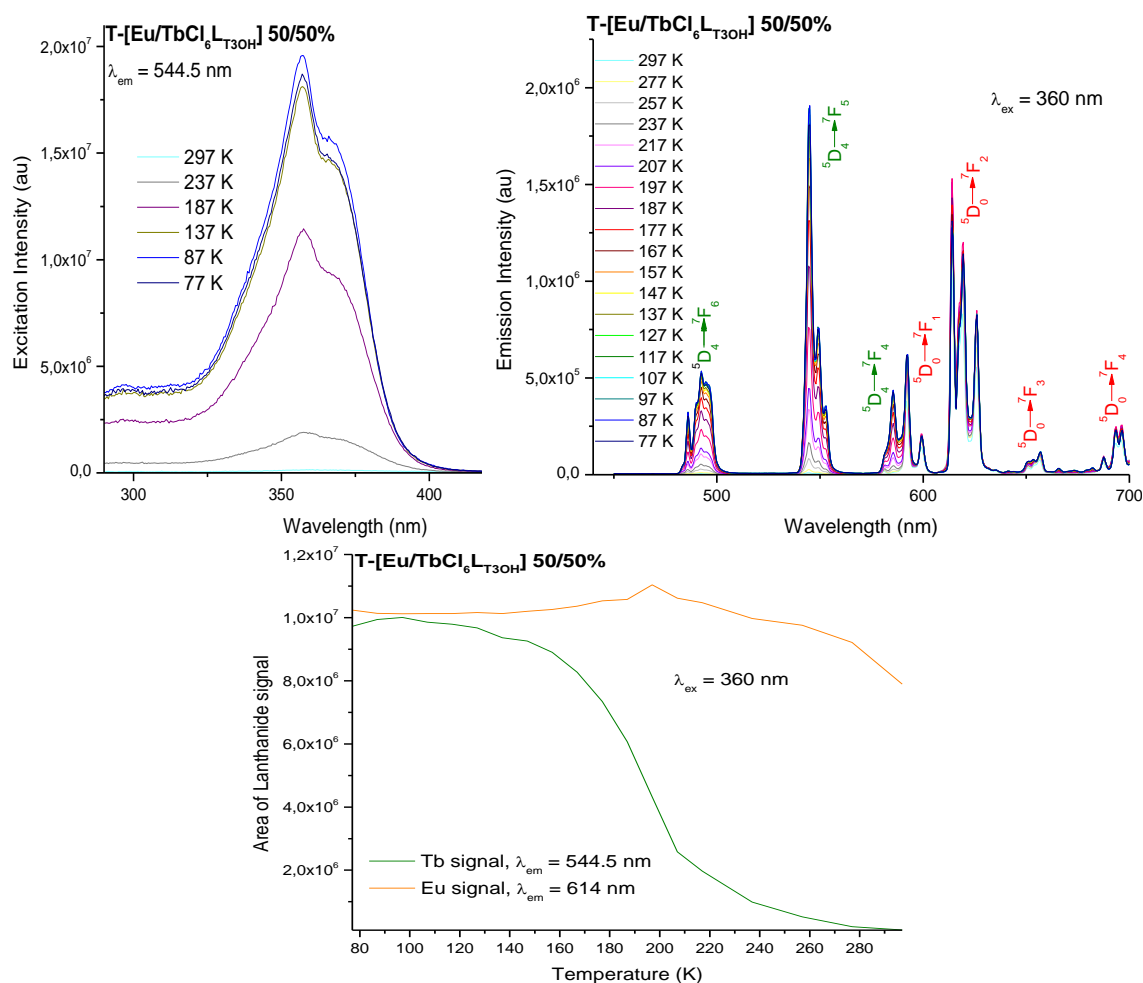
- **Espectro IR.**



**Figura A.261.** Espectro IR del compuesto T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T3OH</sub>] 50/50%.



• **Espectro de excitación y emisión.**

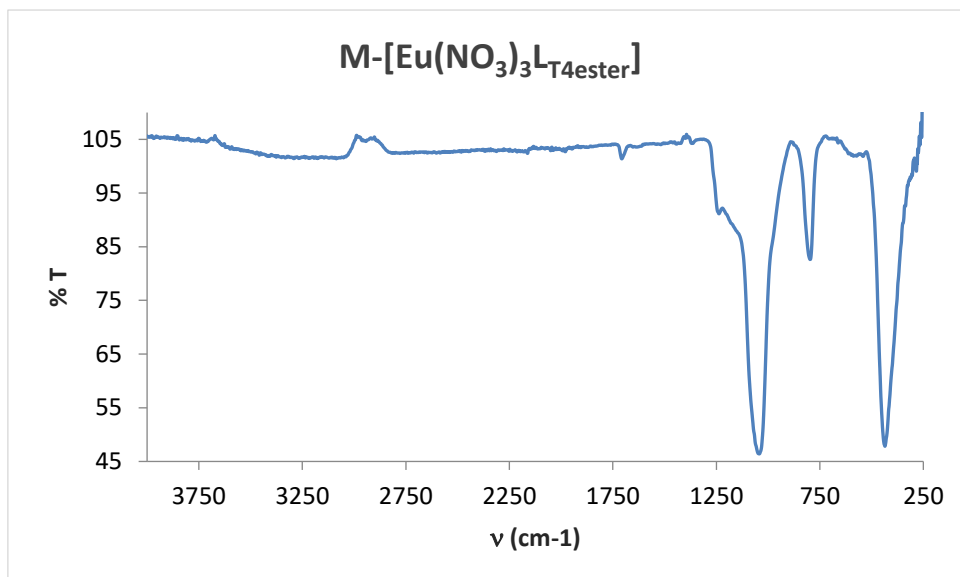


**Figura A.262.** Espectros de excitación (izquierda, superior) y emisión (derecha, superior) de  $T-[Eu/TbCl_6L_{T3OH}]$  50/50% en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato. El gráfico inferior representa la variación del área de la señal más característica de cada lantánido frente a la temperatura.

**Derivados de  $L_{T4\text{ester}}$  anclados a una matriz.**

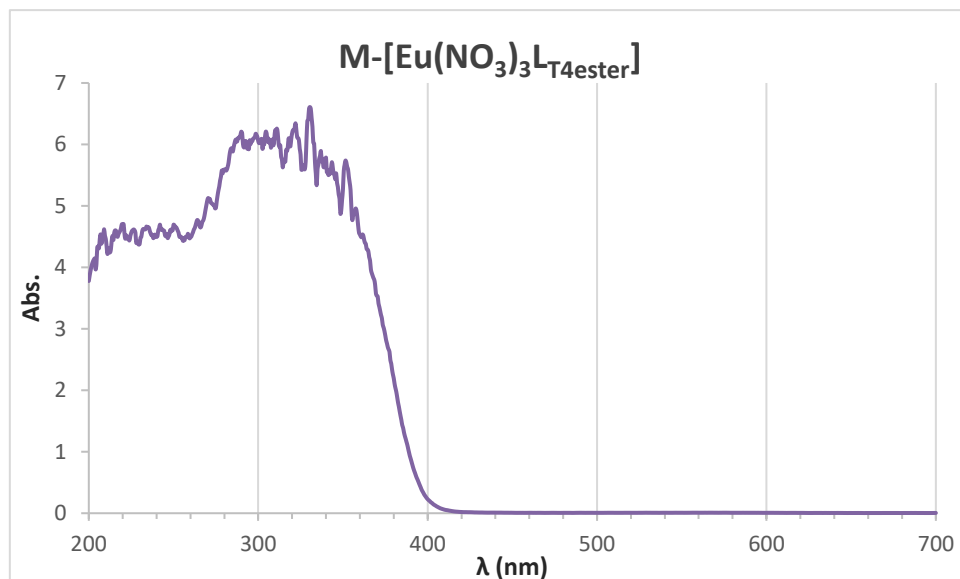
$M-[Eu(NO_3)_3L_{T4\text{ester}}]$ .

- **Espectro IR.**



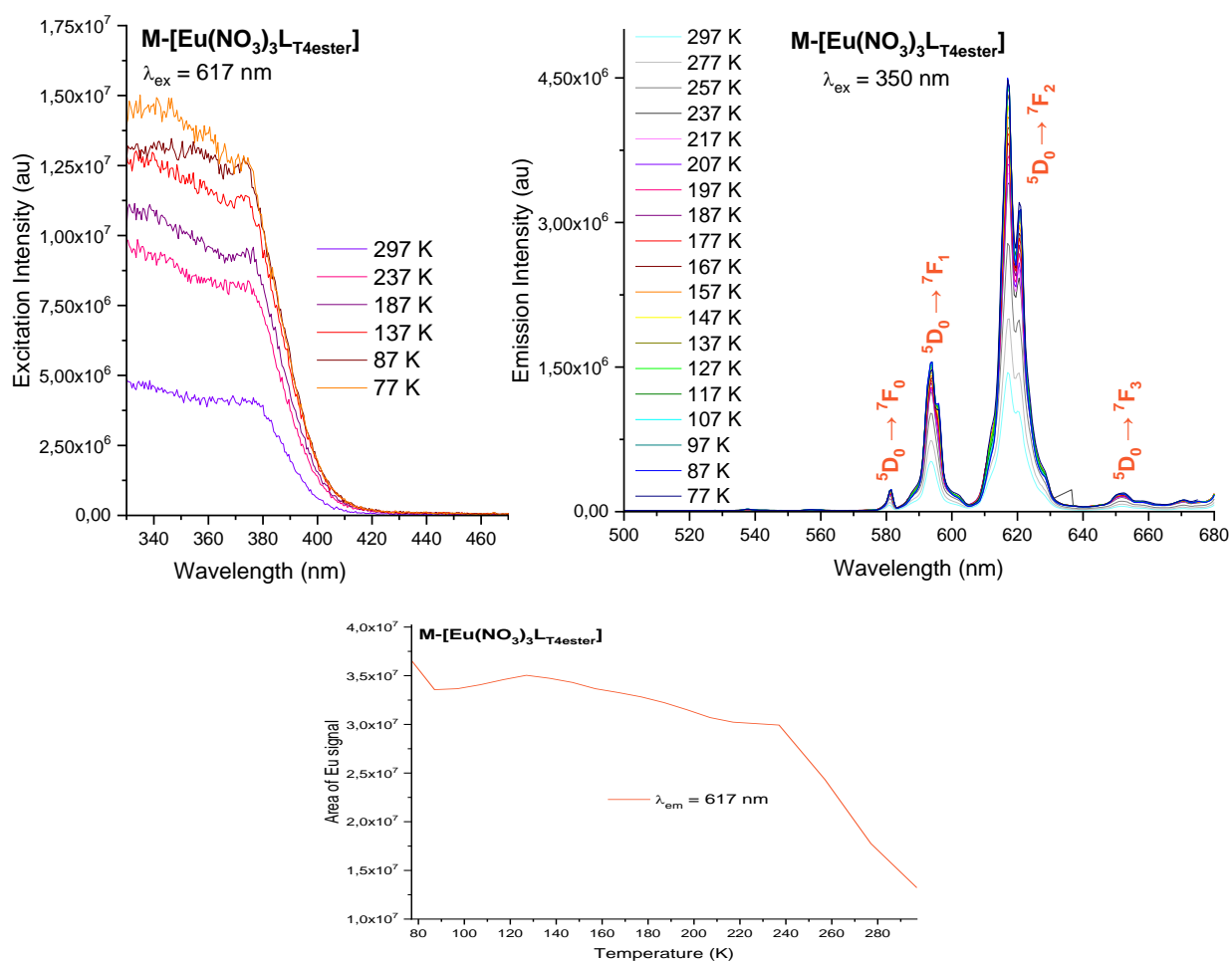
**Figura A.263.** Espectro IR del compuesto  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T4\text{ester}}]$ .

- **Espectro UV.**



**Figura A.264.** Espectro UV del compuesto  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T4\text{ester}}]$ .

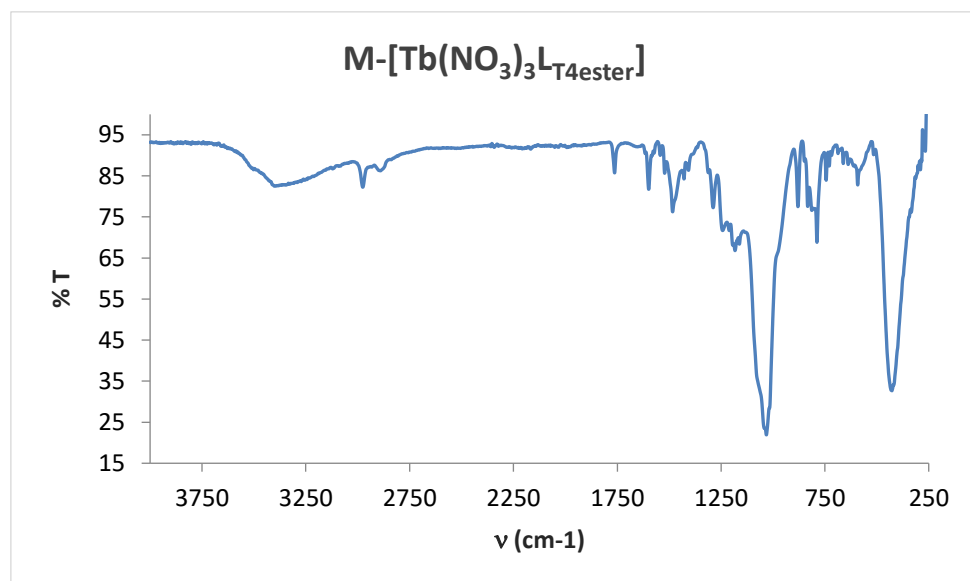
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.265.** Espectros de excitación (izquierda, superior) y emisión (derecha, superior) de  $M-[Eu(NO_3)_3L_{T4ester}]$  en estado sólido, obtenido a temperatura variable (77 – 297 K) en un criostato. El gráfico inferior representa la variación del área de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  frente a la temperatura.

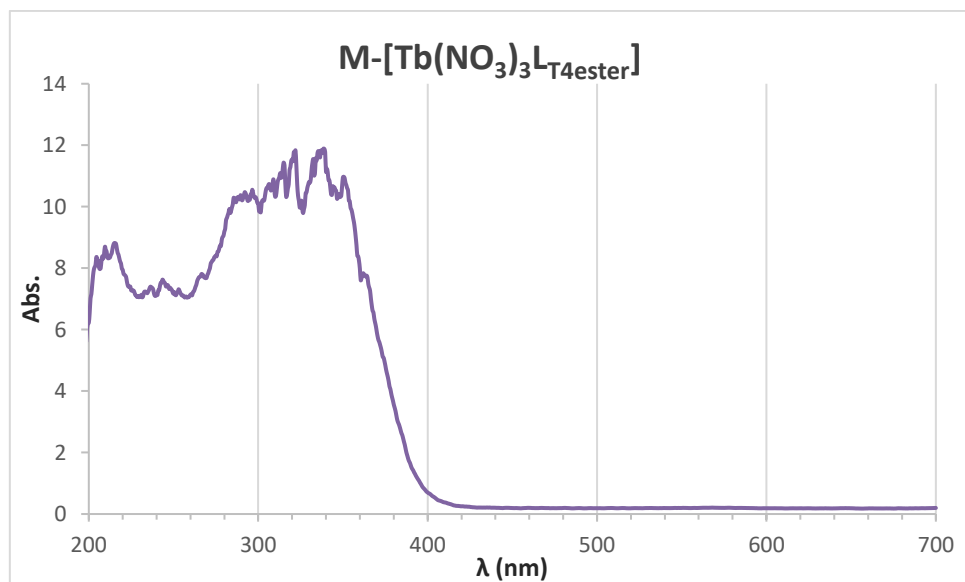
M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>].

- **Espectro IR.**



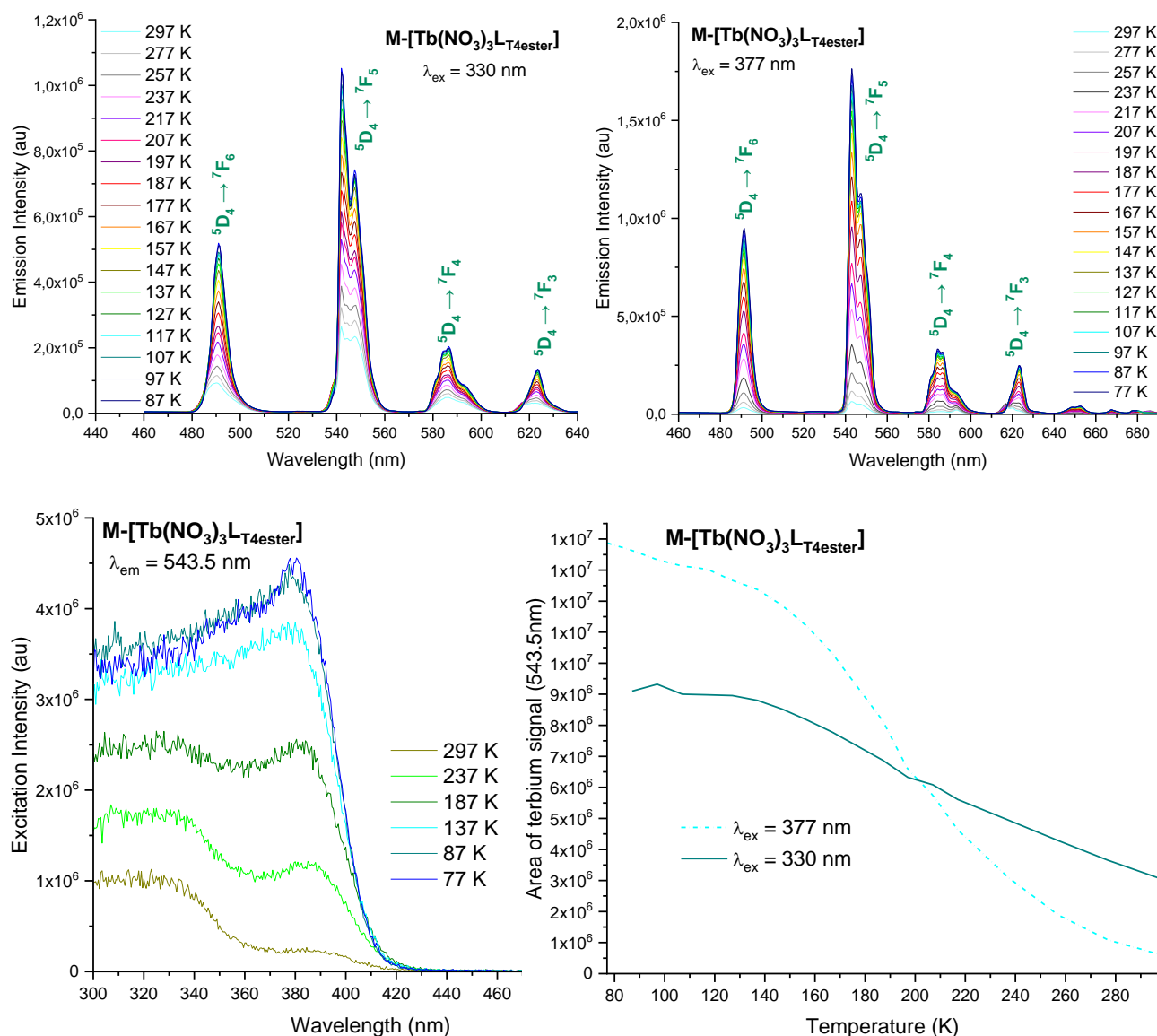
**Figura A.266.** Espectro IR del compuesto M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>].

- **Espectro UV.**



**Figura A.267.** Espectro UV del compuesto M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>].

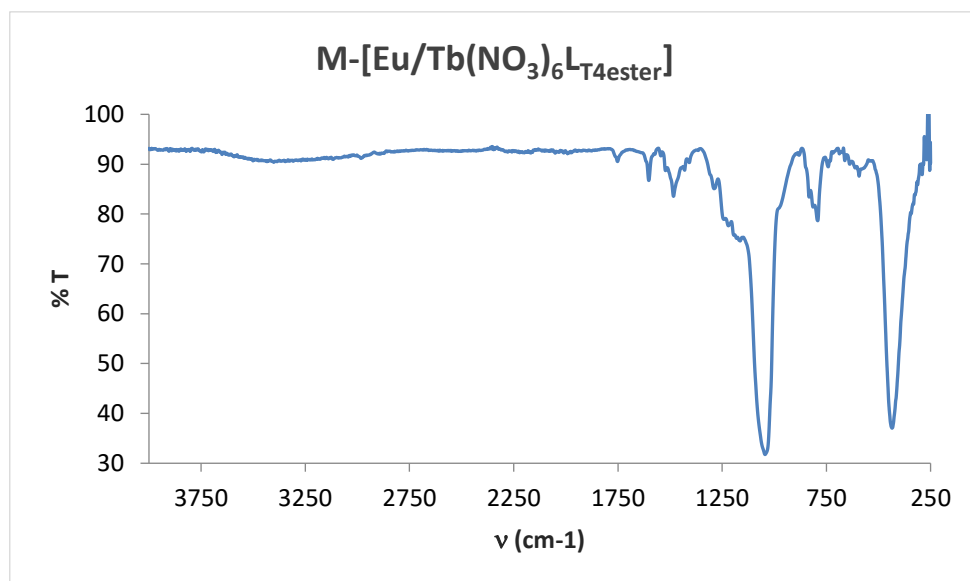
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.268.** Espectros de emisión y excitación de  $M-[Tb(NO_3)_3L_{T4 ester}]$  en estado sólido a temperatura variable (77 – 297 K). Esquina superior izquierda, espectro de emisión obtenido al excitar a 330 nm; esquina superior derecha, emisión al excitar a 377 nm; esquina inferior izquierda, excitación de terbio que presenta dos bandas al aumentar la temperatura; y esquina inferior derecha, variación del área de la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  en función de la temperatura para los dos valores de excitación (330 y 377 nm).

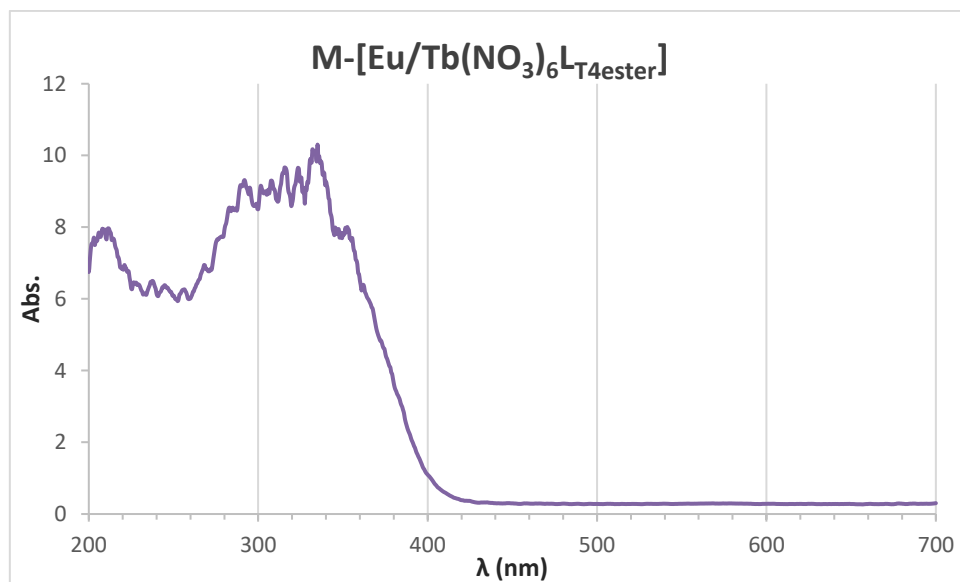
M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T4ester</sub>] al 50/50%.

- **Espectro IR.**



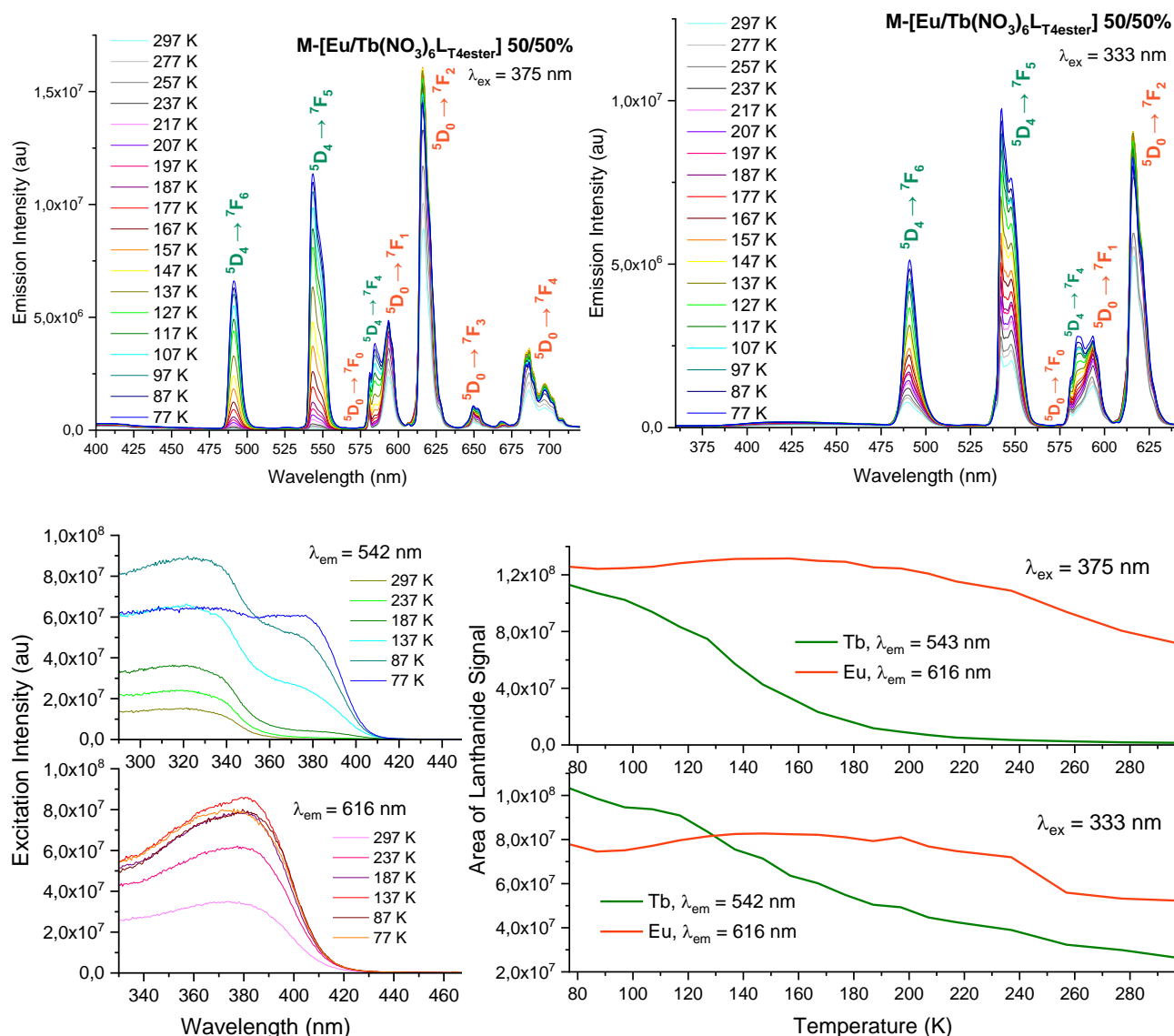
**Figura A.269.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T4ester</sub>] 50/50%.

- **Espectro UV.**



**Figura A.270.** Espectro UV del compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T4ester</sub>] 50/50%.

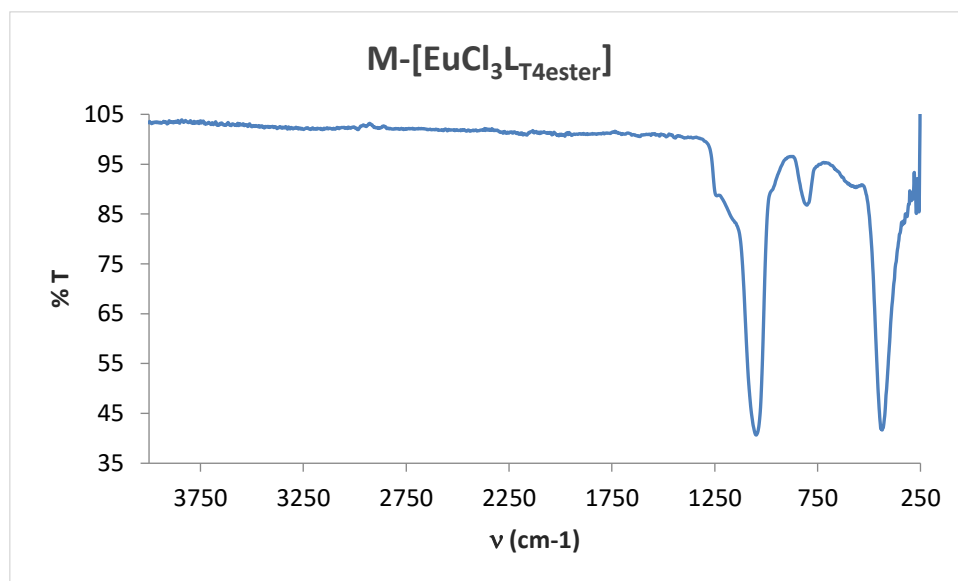
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.271.** Espectros de emisión y excitación de  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6L_{T4\text{ ester}}] 50/50\%$  en estado sólido a temperatura variable (77 – 297 K). Esquina superior izquierda, espectro de emisión obtenido al excitar a 375 nm; esquina superior derecha, emisión al excitar a 333 nm; esquina inferior izquierda, espectros de excitación; y esquina inferior derecha, variación del área de las transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  en función de la temperatura para los dos valores de excitación (375 y 333 nm).

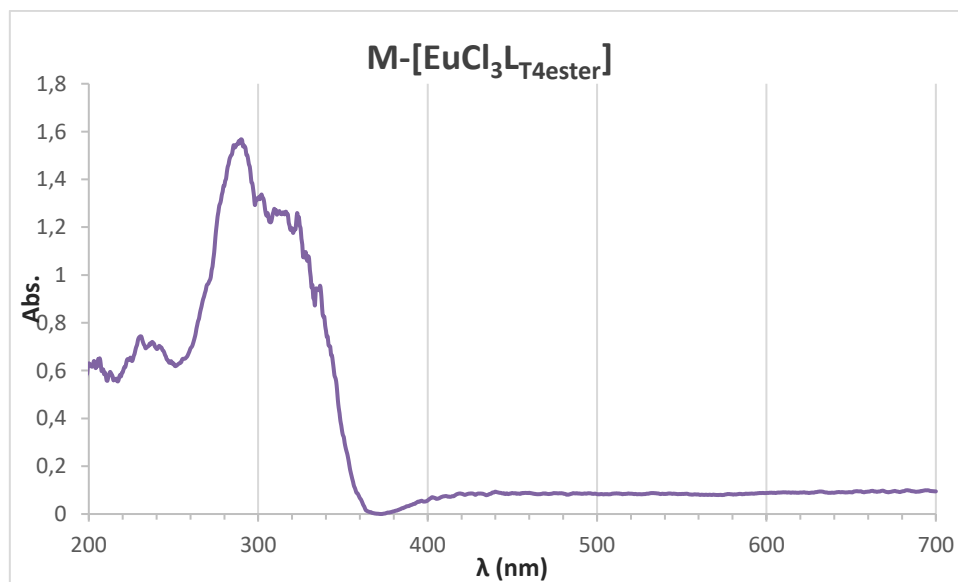
M-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester].

- ***Espectro IR.***



**Figura A.272.** Espectro IR del compuesto M-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester].

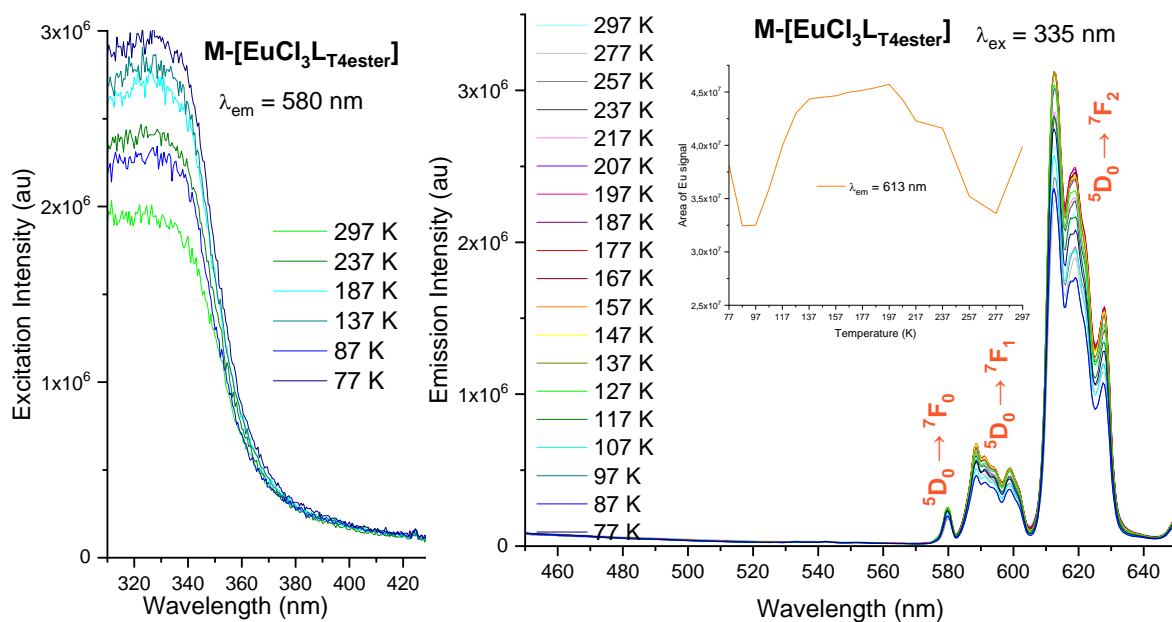
- ***Espectro UV.***



**Figura A.273.** Espectro UV del compuesto M-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester].



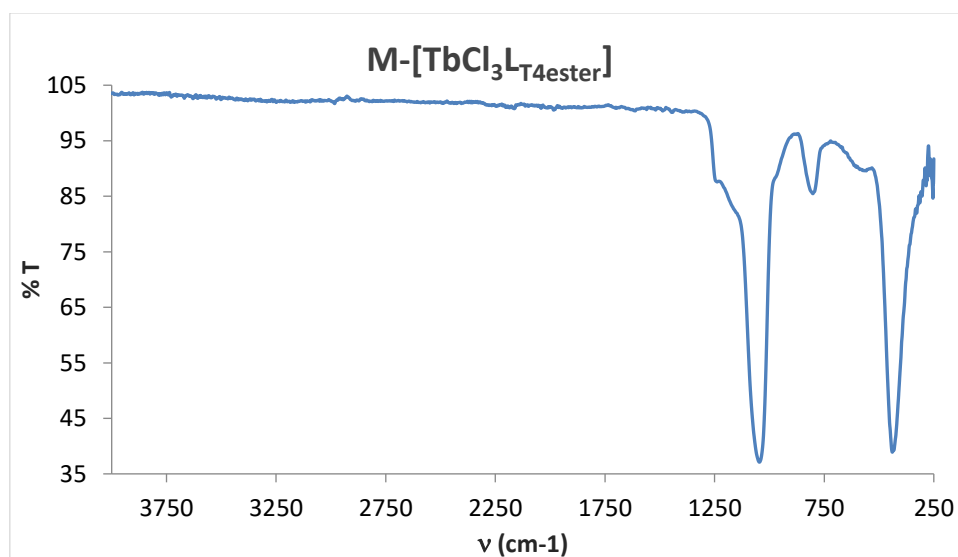
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.274.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $M-[EuCl_3L_{T4ester}]$  en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  frente a la temperatura.

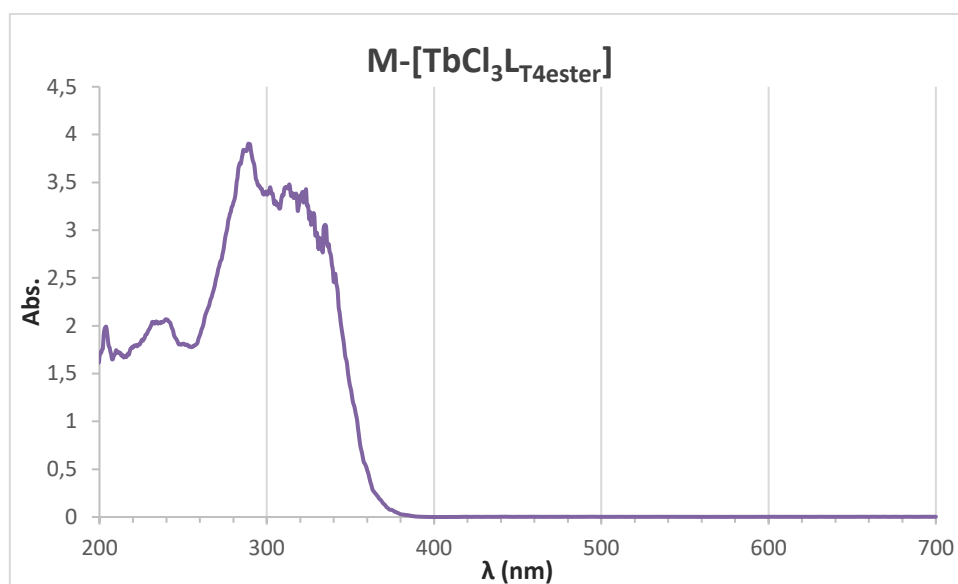
$M-[TbCl_3L_{T4ester}]$ .

- Espectro IR.**



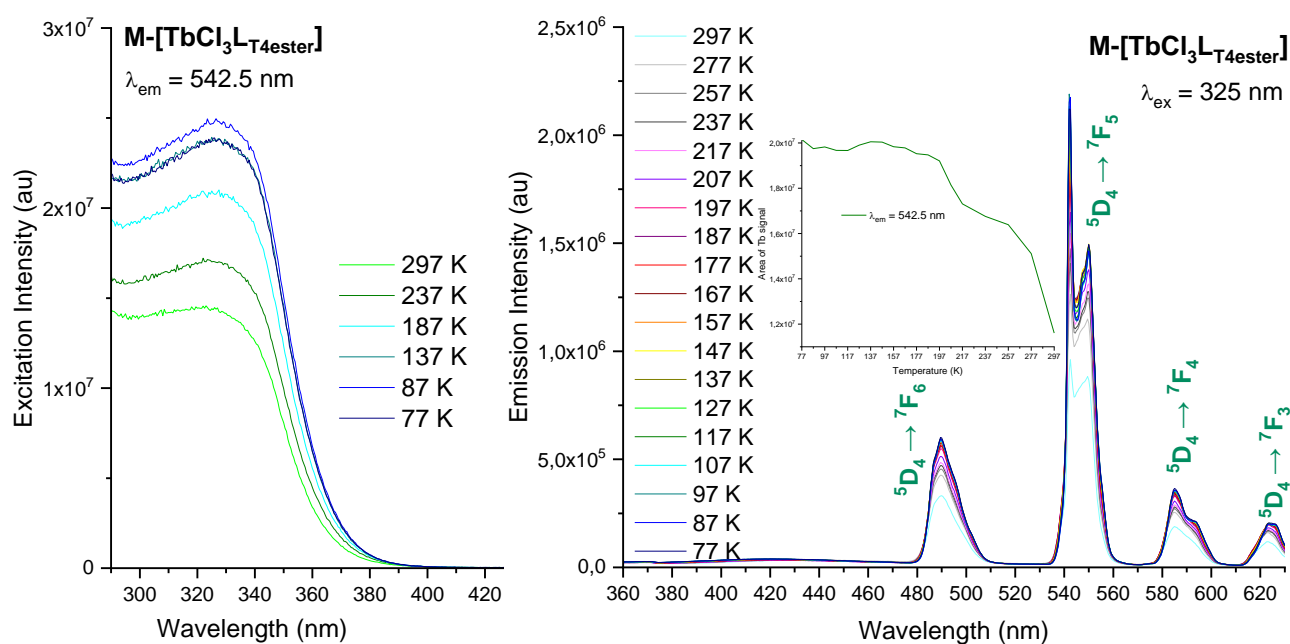
**Figura A.275.** Espectro IR del compuesto  $M-[TbCl_3L_{T4ester}]$ .

• **Espectro UV.**



**Figura A.276.** Espectro UV del compuesto  $M-[TbCl_3L_{T4ester}]$ .

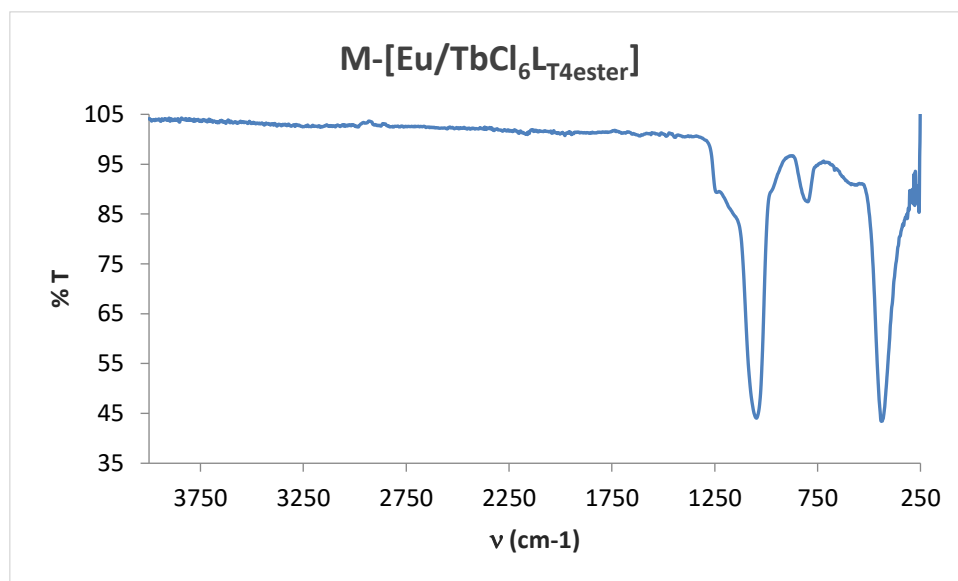
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.277.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $M-[TbCl_3L_{T4ester}]$  en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  frente a la temperatura.

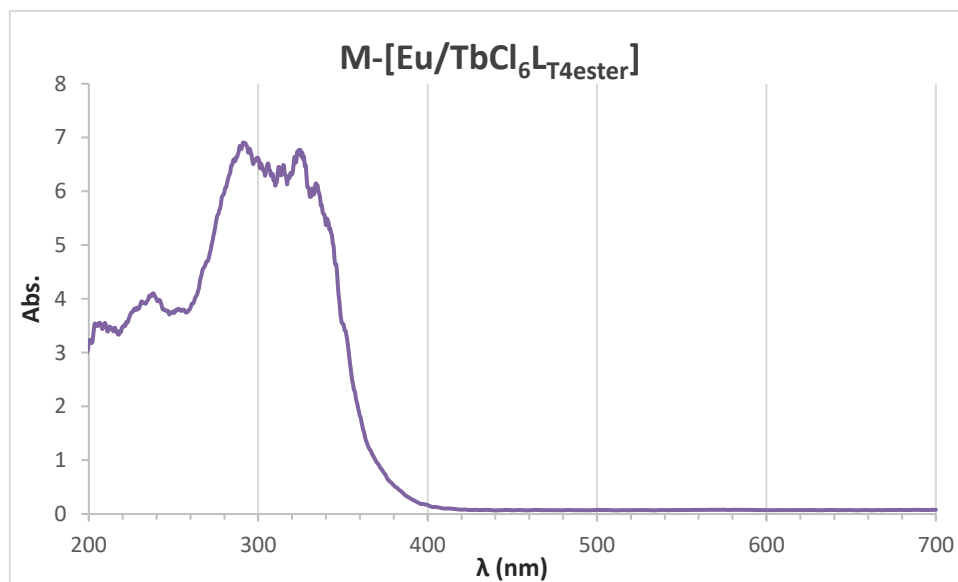
M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4</sub>ester] al 50/50%.

- ***Espectro IR.***



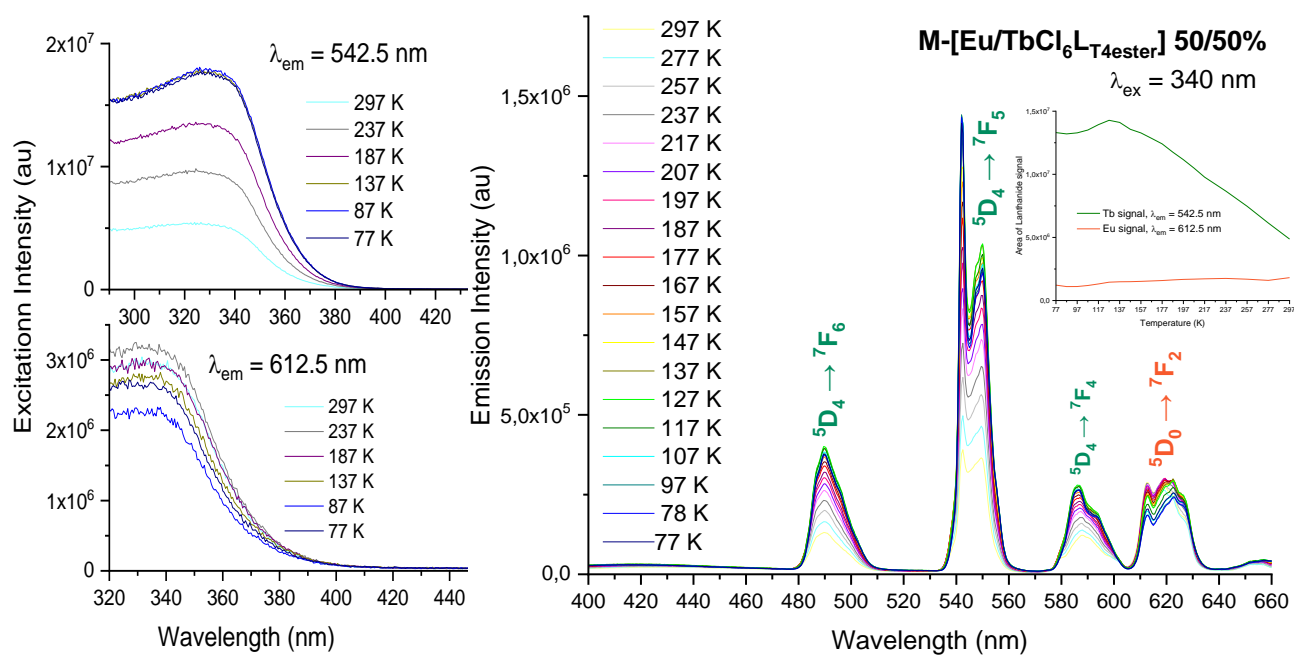
**Figura A.278.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4</sub>ester] 50/50%.

- ***Espectro UV.***



**Figura A.279.** Espectro UV del compuesto M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4</sub>ester] 50/50%.

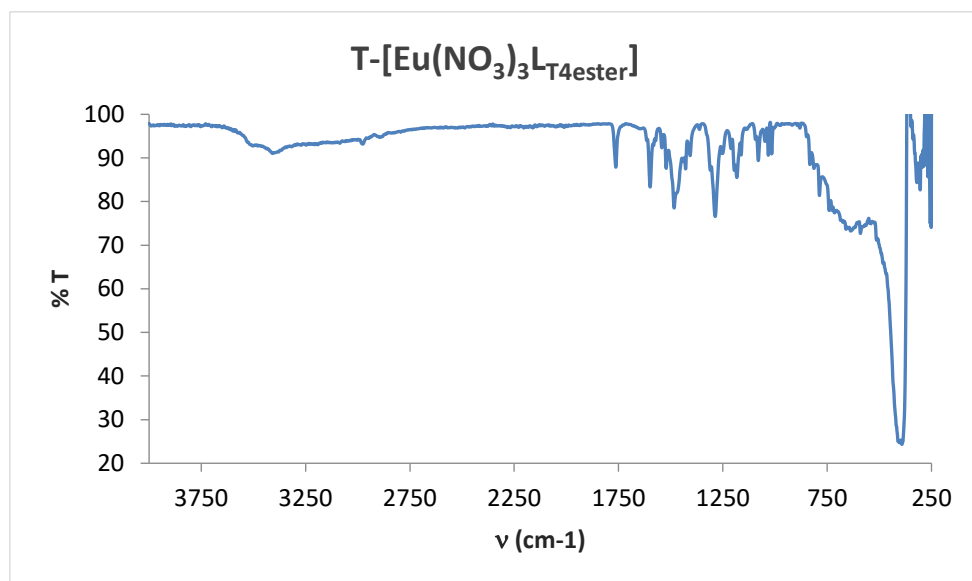
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.280.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>]L-T4ester 50/50% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de las transiciones  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  y  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  frente a la temperatura.

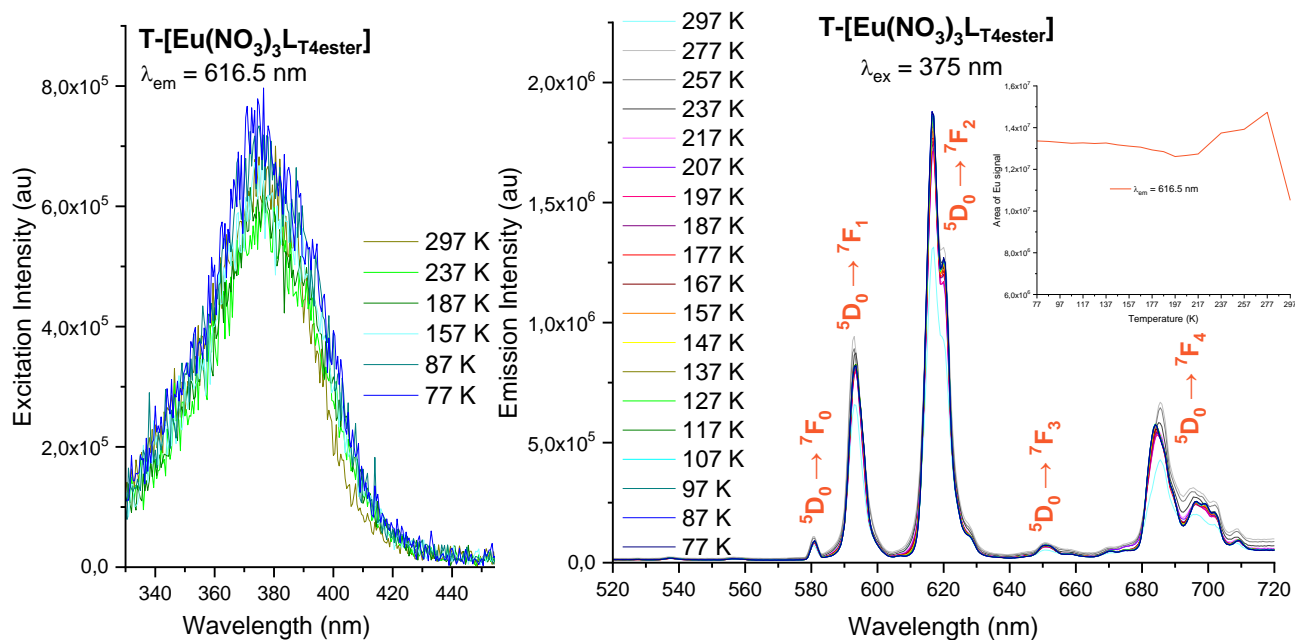
T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>].

• **Espectro IR.**



**Figura A.281.** Espectro IR del compuesto T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>].

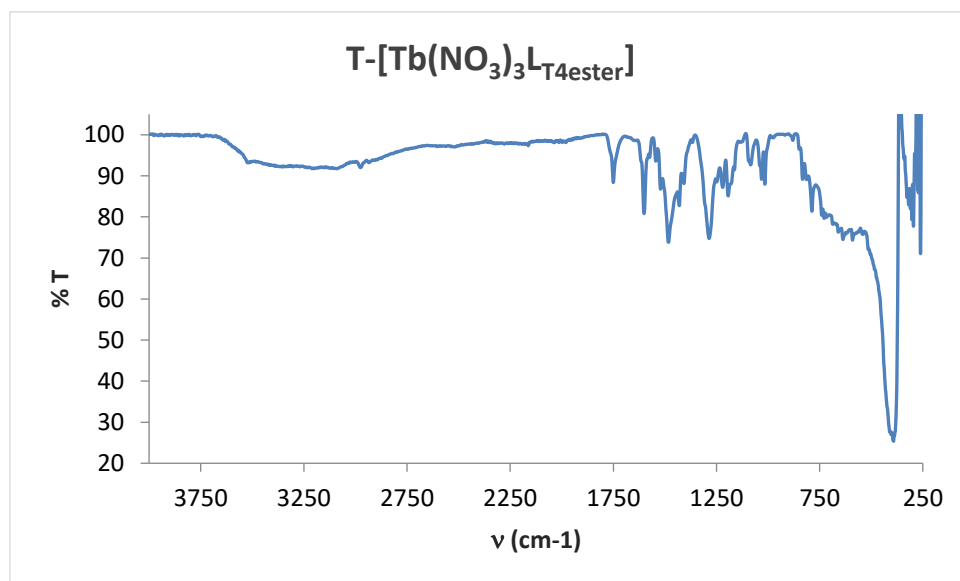
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.282.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  frente a la temperatura.

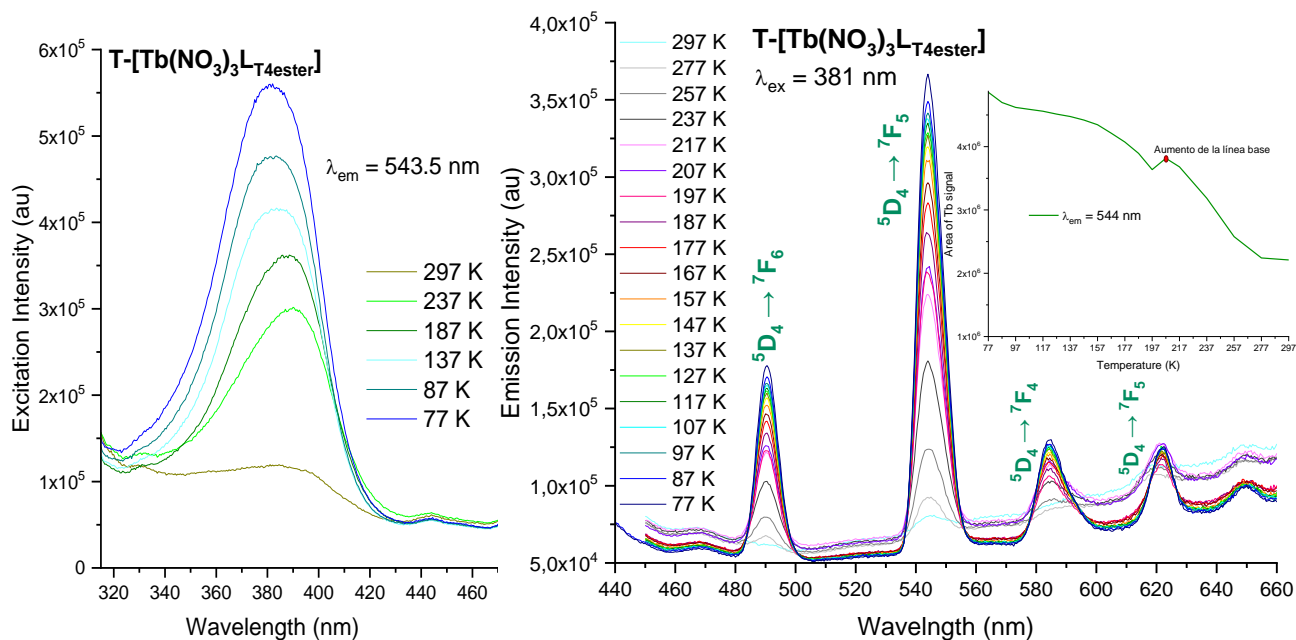
T-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>].

• **Espectro IR.**



**Figura A.283.** Espectro IR del compuesto T-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>].

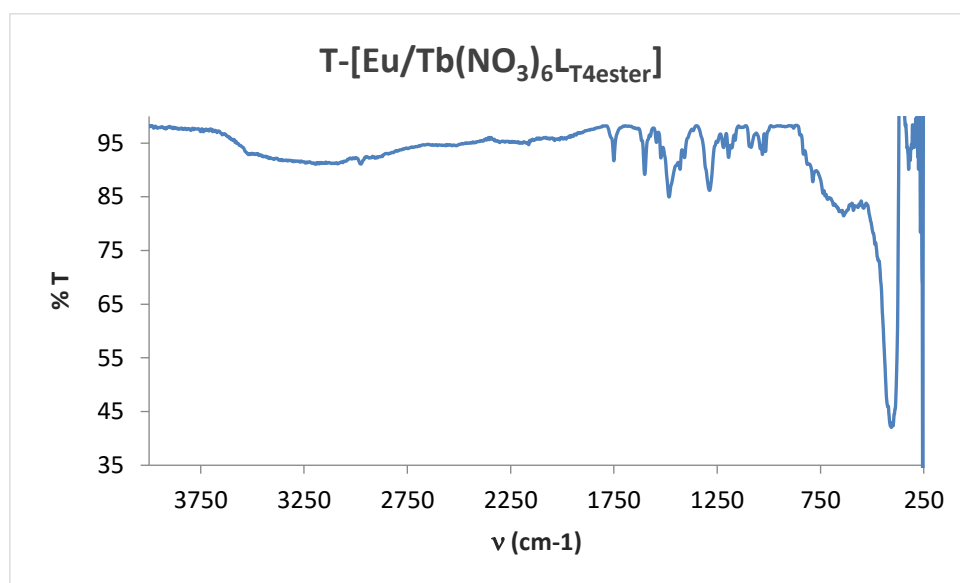
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.284.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T4ester</sub>] en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  frente a la temperatura.

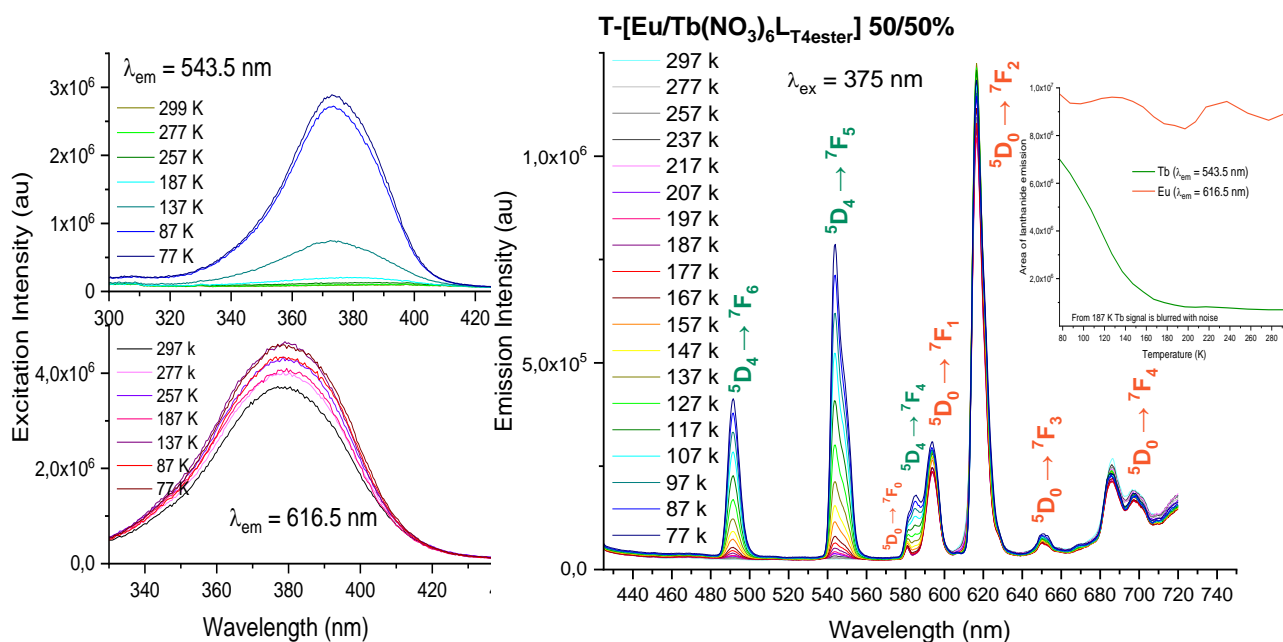
T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T4ester</sub>] al 50/50%.

• **Espectro IR.**



**Figura A.285.** Espectro IR del compuesto T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T4ester</sub>] 50/50%.

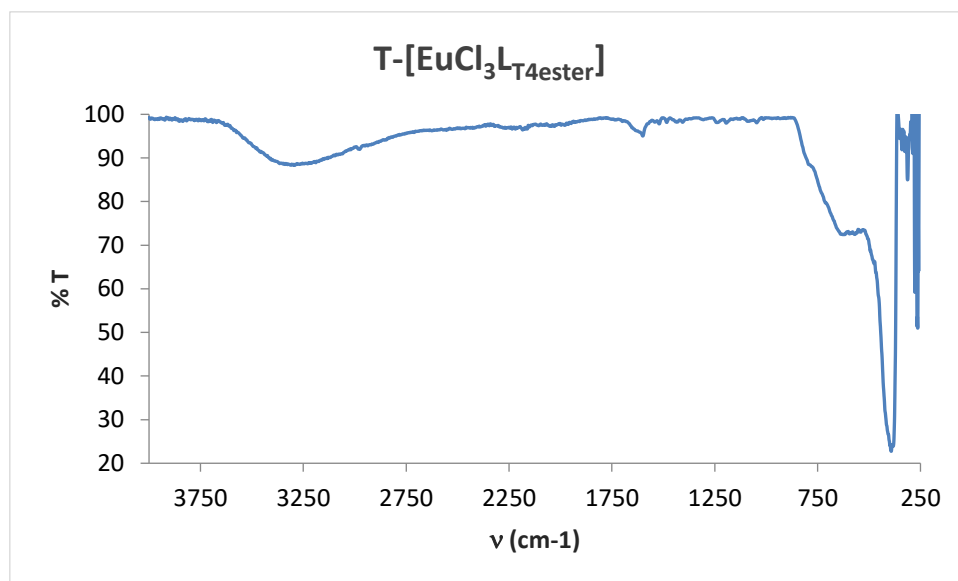
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.286.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>T4ester</sub>] 50/50% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  frente a la temperatura.

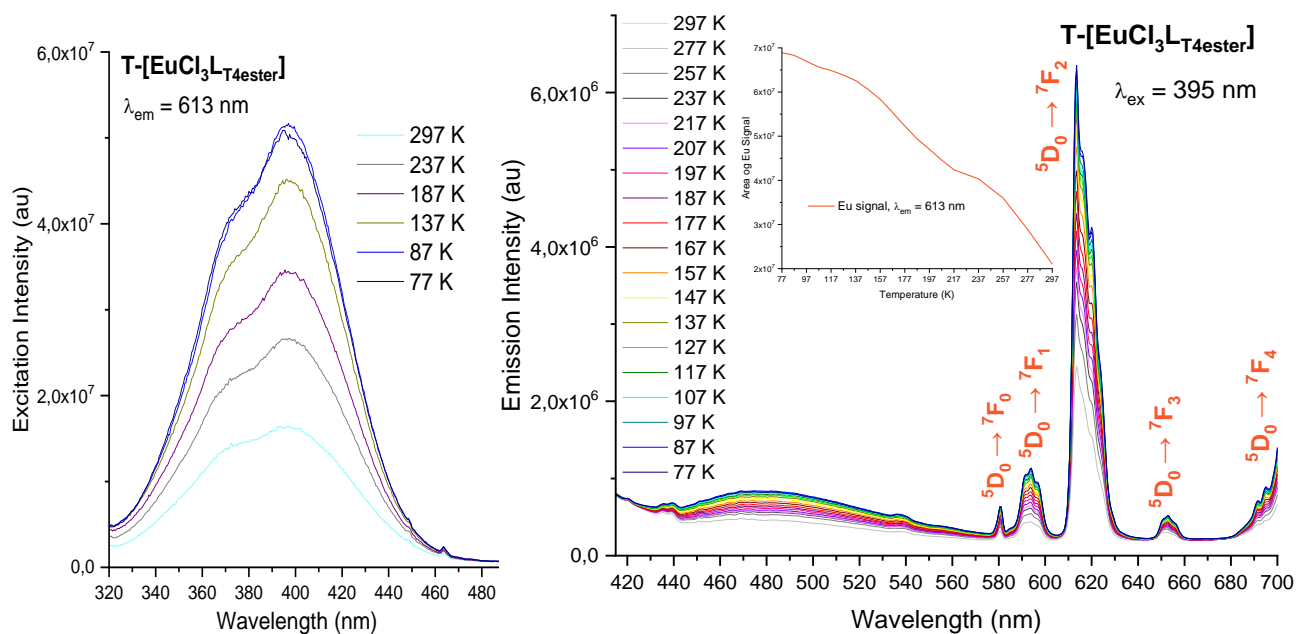
T-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester].

• **Espectro IR.**



**Figura A.287.** Espectro IR del compuesto T-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester].

• **Espectro de excitación y emisión.**

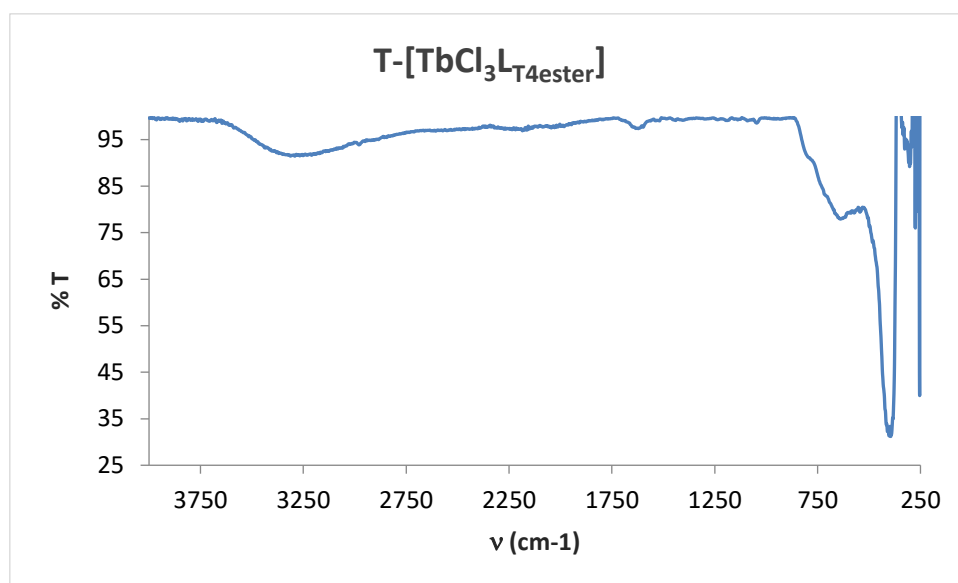


**Figura A.288.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester] en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> frente a la temperatura.



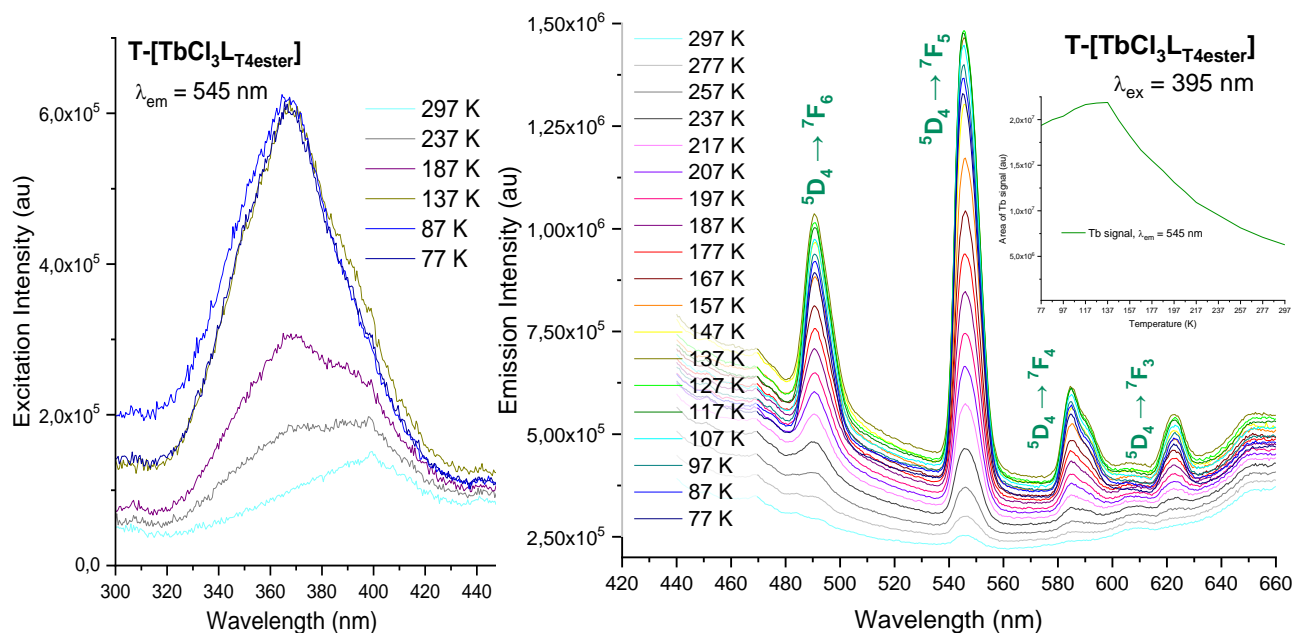
T-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester].

• **Espectro IR.**



**Figura A.289.** Espectro IR del compuesto T-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester].

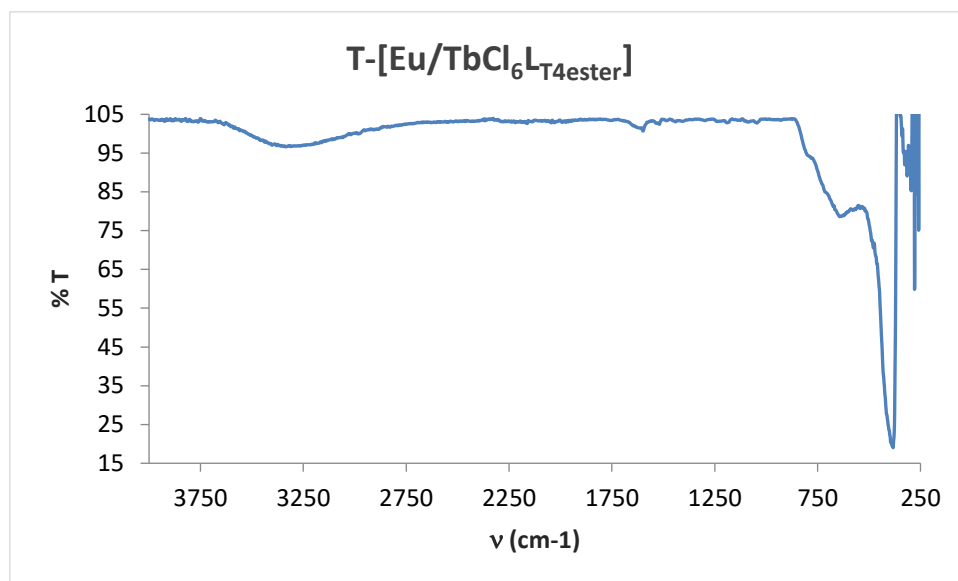
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.290.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T4</sub>ester] en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  frente a la temperatura.

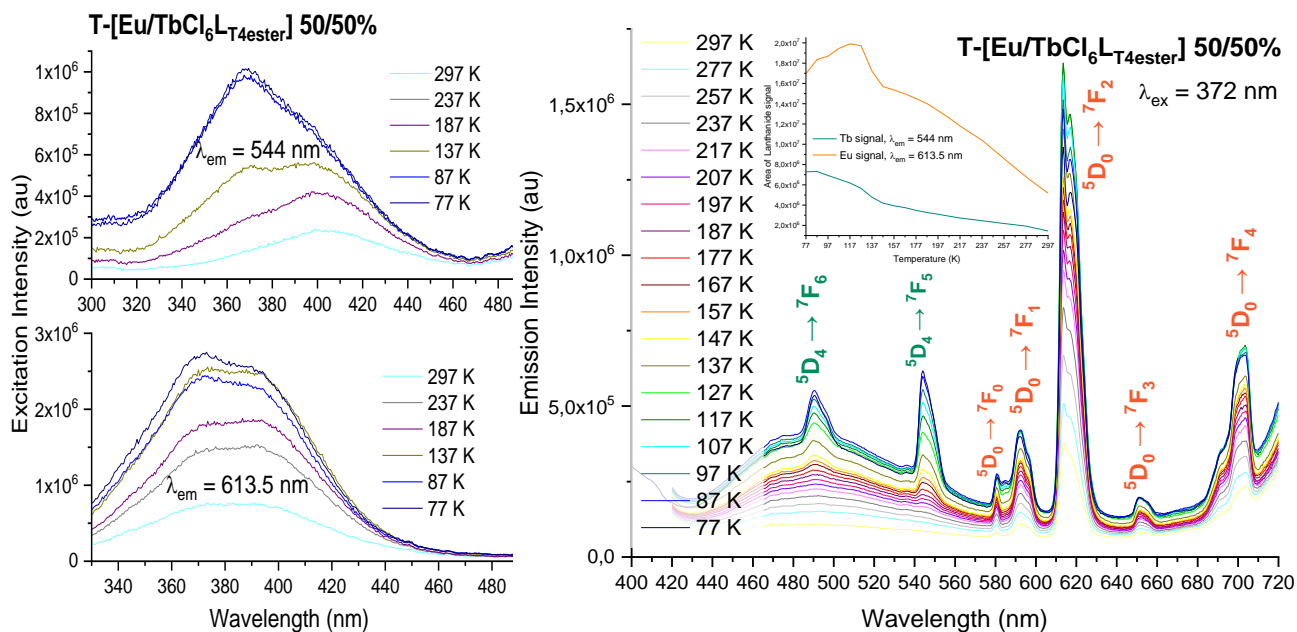
T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4</sub>ester] al 50/50%.

• **Espectro IR.**

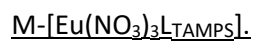


**Figura A.291.** Espectro IR del compuesto T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4</sub>ester] 50/50%.

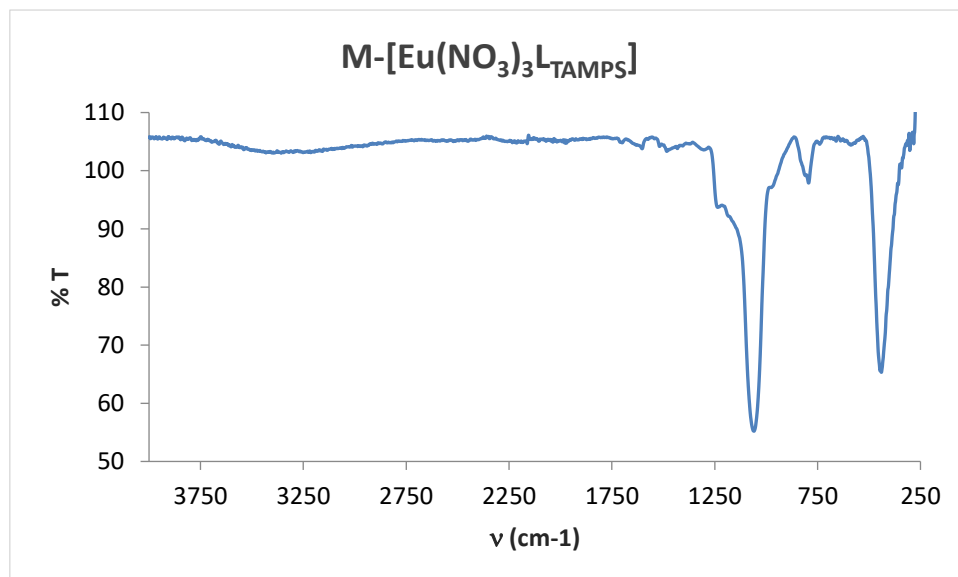
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.292.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>T4</sub>ester] 50/50% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de las transiciones  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  y  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  frente a la temperatura.

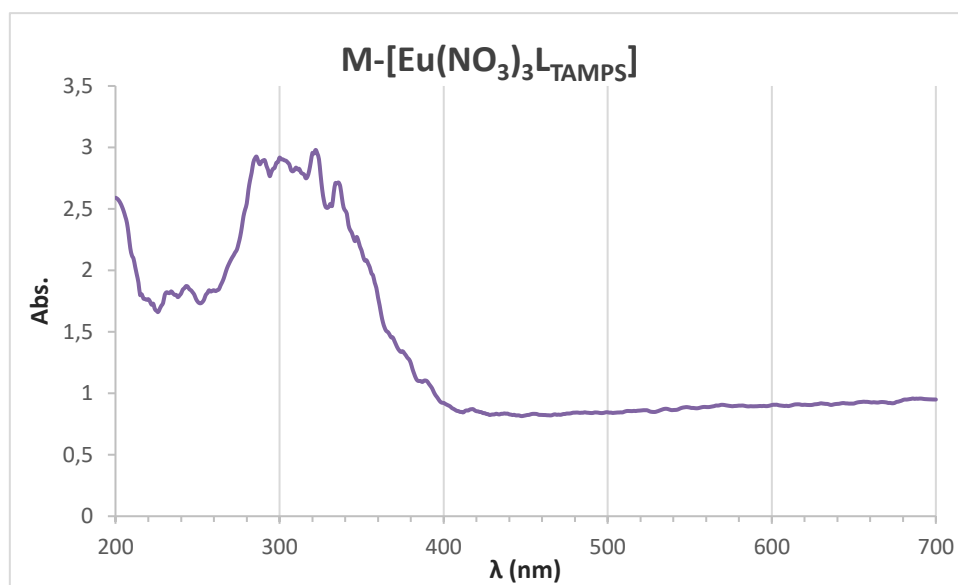
**Derivados de  $L_{TAMPS}$  anclados a una matriz.**

- Espectro IR.**



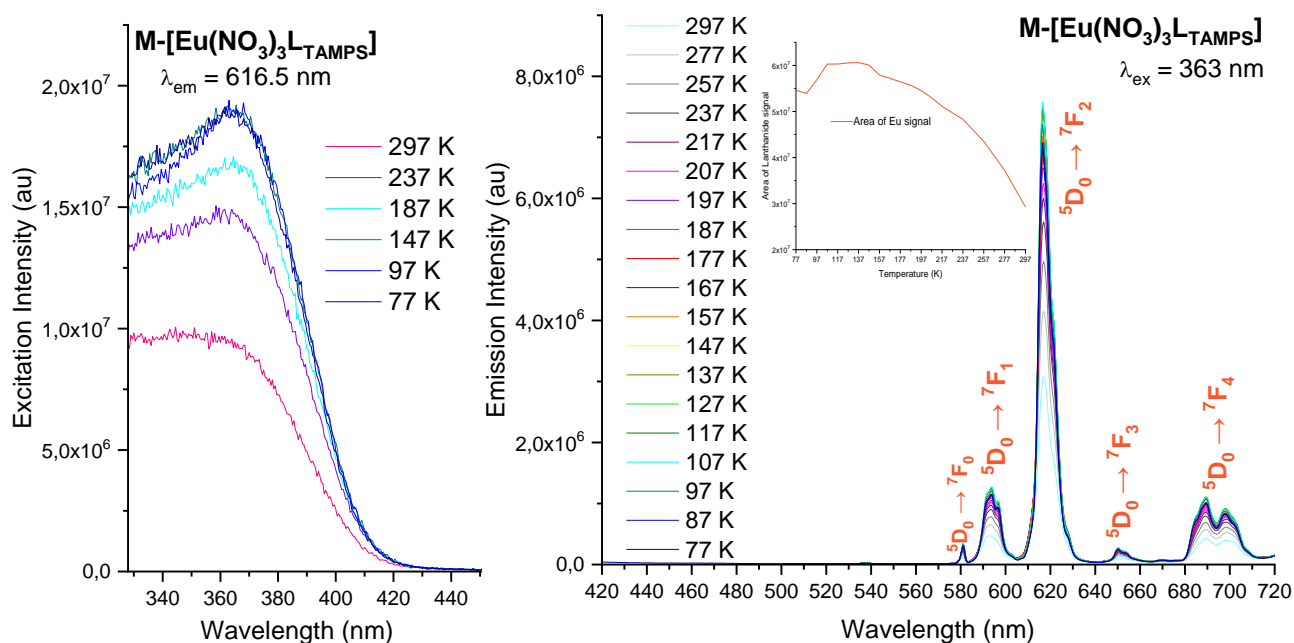
**Figura A.293.** Espectro IR del compuesto  $M-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ .

- Espectro UV.**



**Figura A.294.** Espectro UV del compuesto  $M-[Eu(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ .

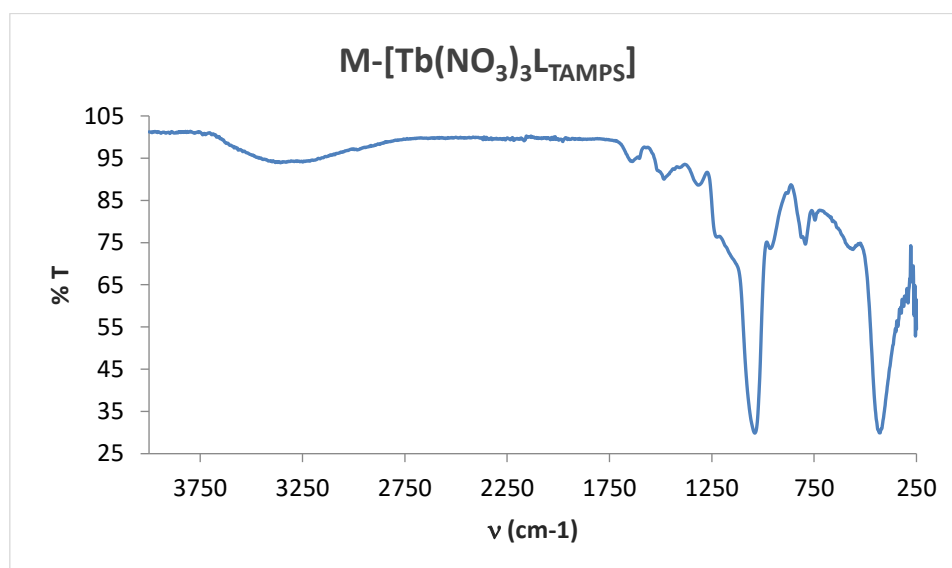
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.295.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de M-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]L<sub>TAMPS</sub>] en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> frente a la temperatura.

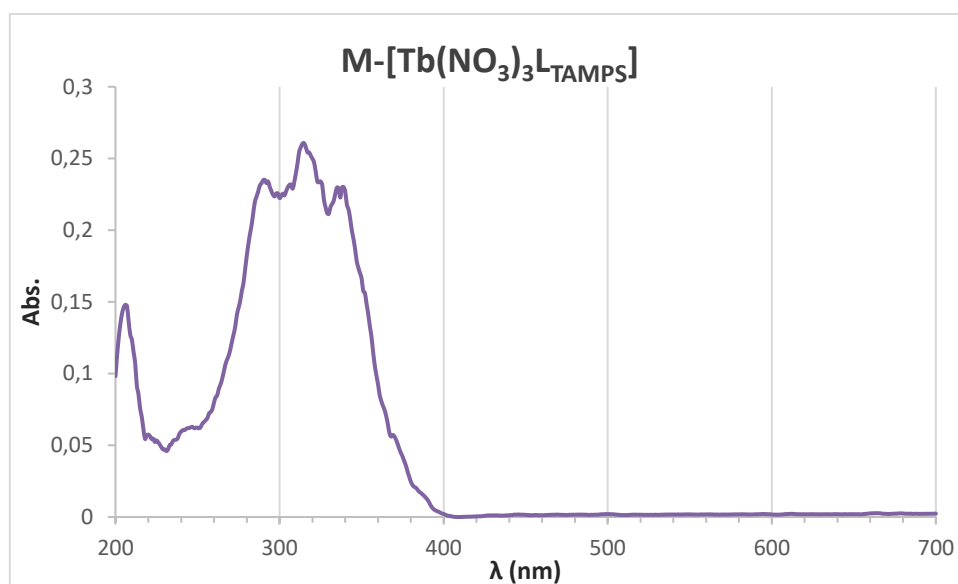
M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]L<sub>TAMPS</sub>].

• **Espectro IR.**



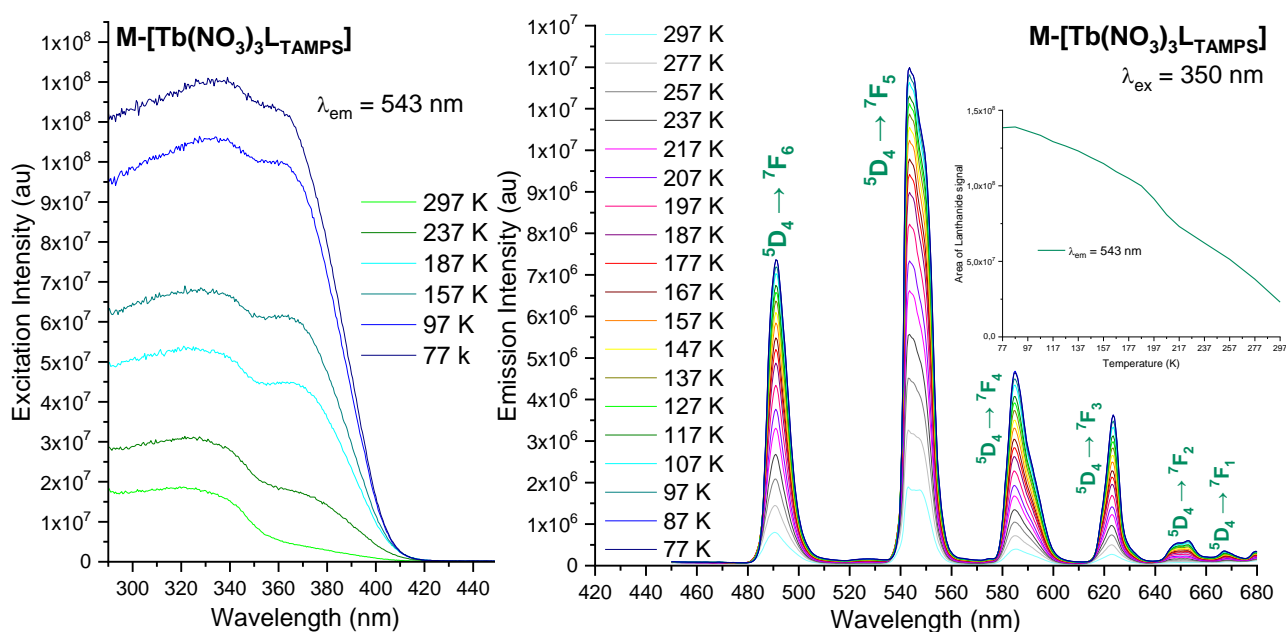
**Figura A.296.** Espectro IR del compuesto M-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]L<sub>TAMPS</sub>].

- **Espectro UV.**



**Figura A.297.** Espectro UV del compuesto  $M-[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$ .

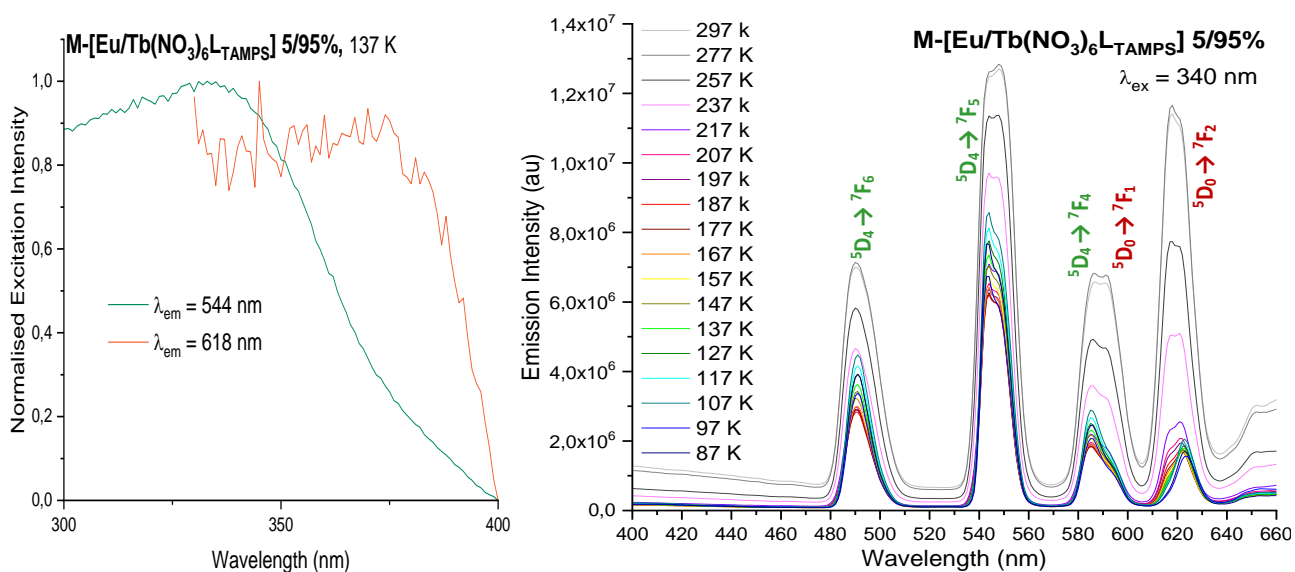
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.298.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $M-[Tb(NO_3)_3L_{TAMPS}]$  en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  frente a la temperatura.

M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 5/95%.

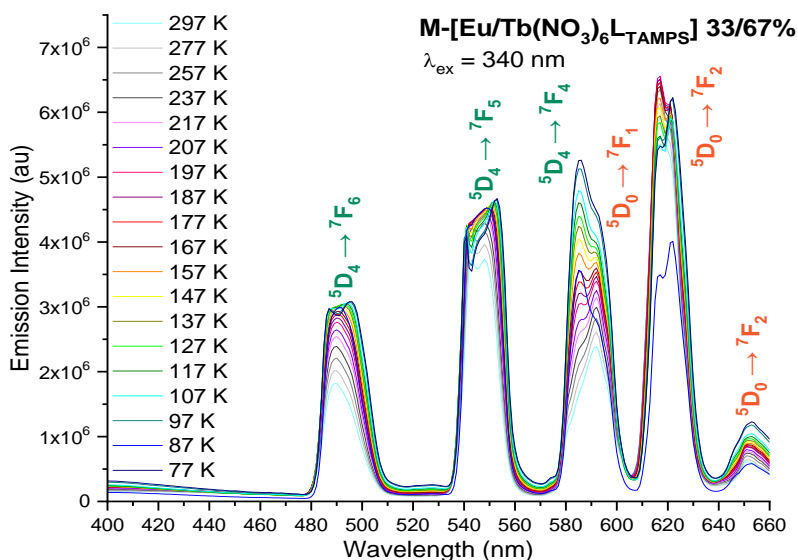
• **Espectro de excitación y emisión.**



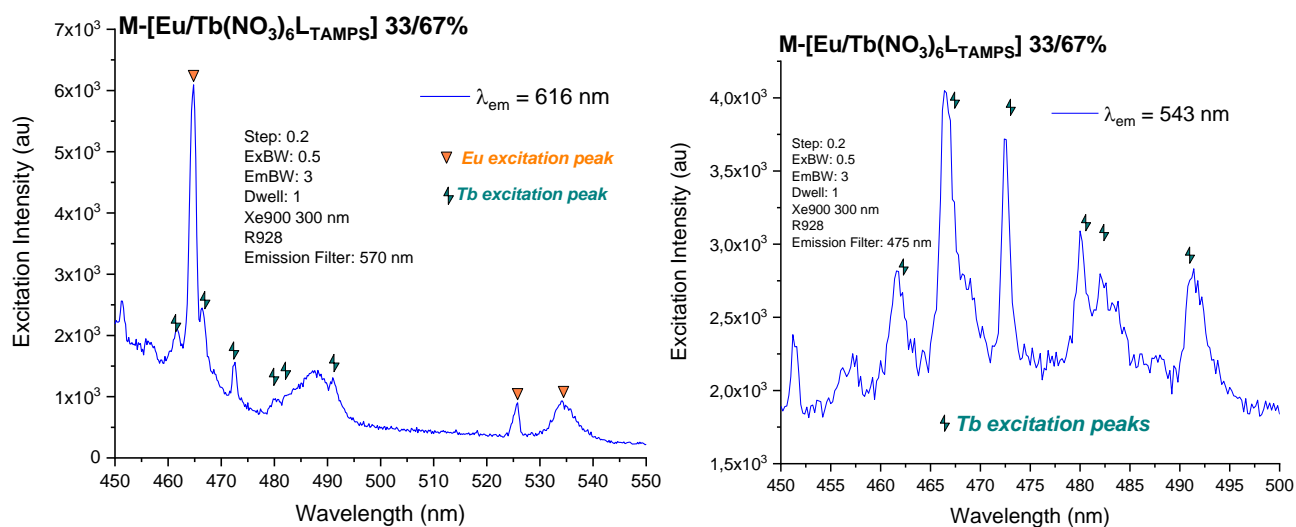
**Figura A.299.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 5/95% en estado sólido, en un rango de temperatura que comprende de 77 K a 297 K.

M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 33/67%.

• **Espectro de excitación y emisión.**



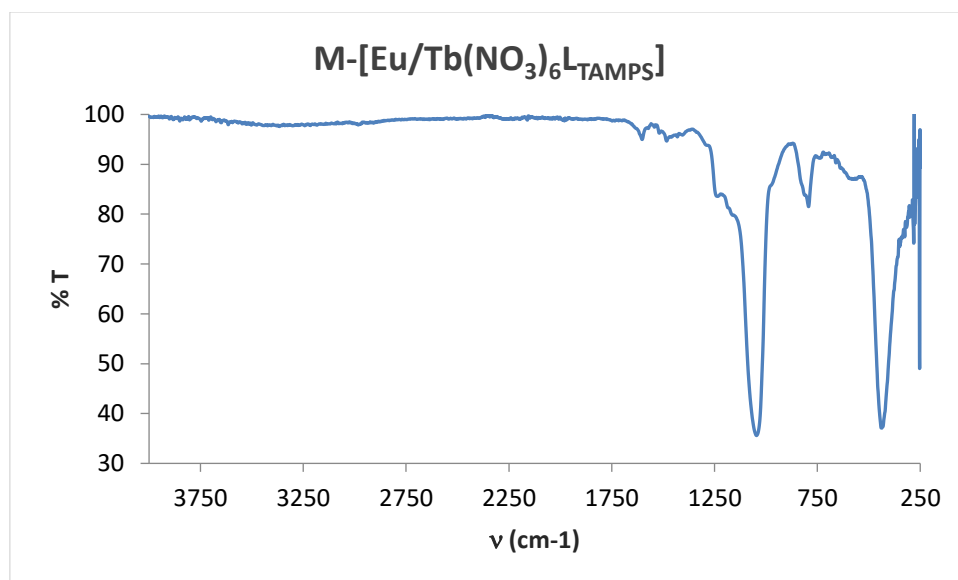
**Figura A.300.** Espectros de emisión de M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 33/67% en estado sólido, en un rango de temperatura que comprende de 77 K a 297 K.



**Figura A.301.** Espectros de excitación de M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] 33/67%. Hay transferencia de energía del Tb al Eu, aunque muy pequeña, poco eficiente. Esto se comprueba al observar bandas de excitación de Tb en el espectro de excitación del Eu (izquierda) y no a la inversa (derecha).

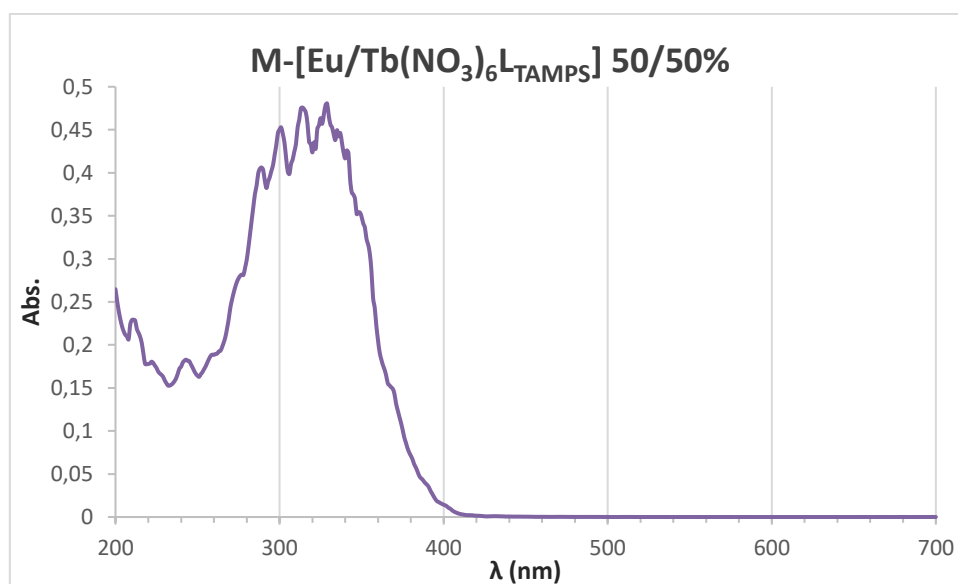
M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] al 50/50%.

- **Espectro IR.**



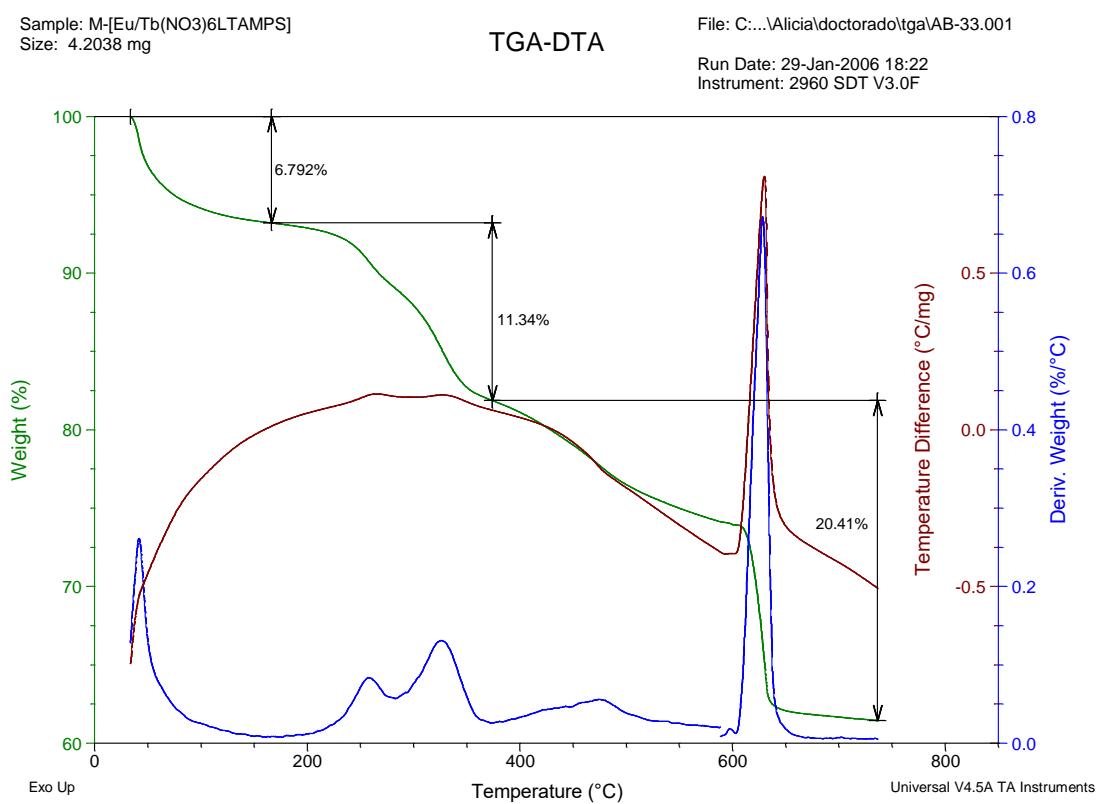
**Figura A.302.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] 50/50%.

- **Espectro UV.**



**Figura A.303.** Espectro UV del compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L<sub>TAMPS</sub> 50/50%.

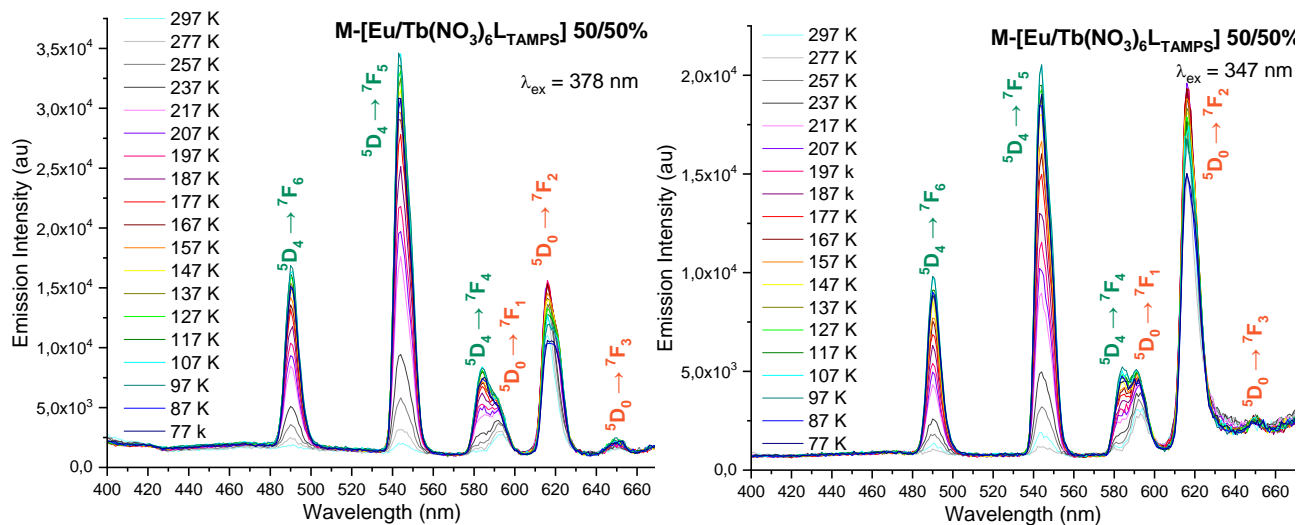
- **TGA.**



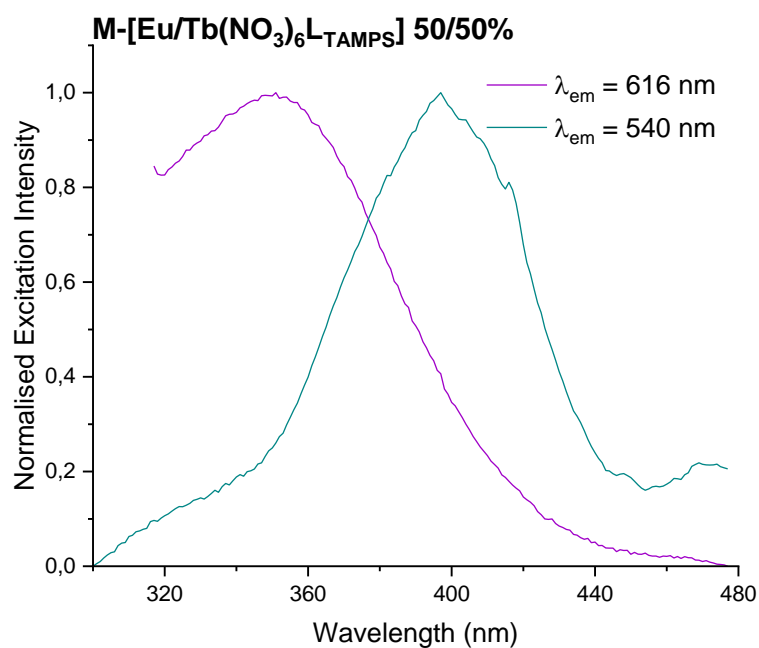
**Figura A.304.** TGA del compuesto M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L<sub>TAMPS</sub> 50/50%.



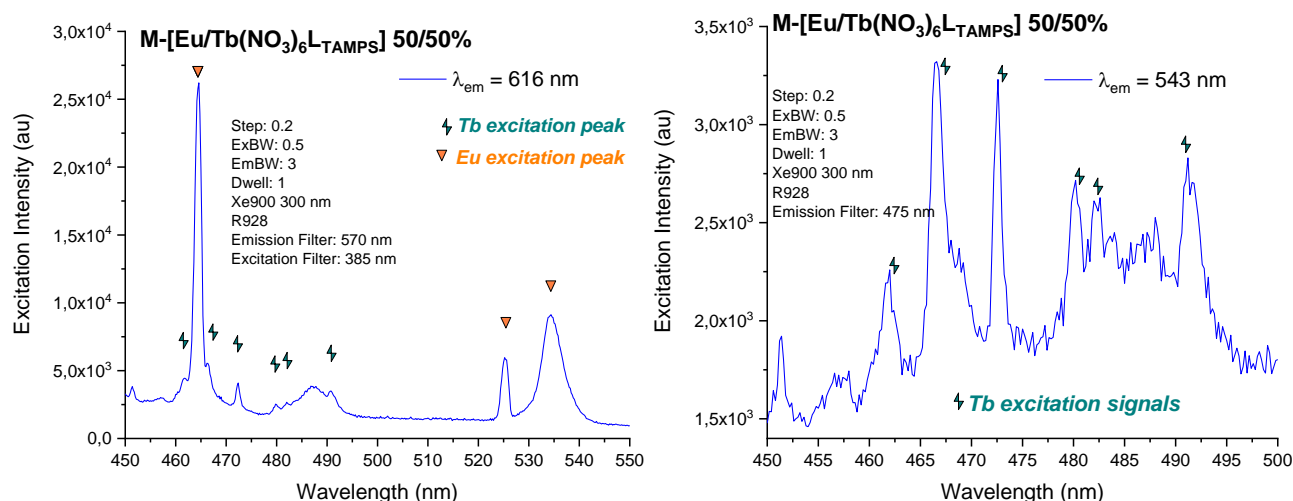
• **Espetros de excitación y emisión.**



**Figura A.305.** Espectro de emisión de  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6]L_{TAMPS}$  50/50% en estado sólido, en un rango de temperatura que comprende de 77 K a 297 K. El espectro de la izquierda se ha obtenido excitando a 378 nm, valor óptimo para el terbio, y el de la derecha a 347 nm, valor óptimo para el europio.



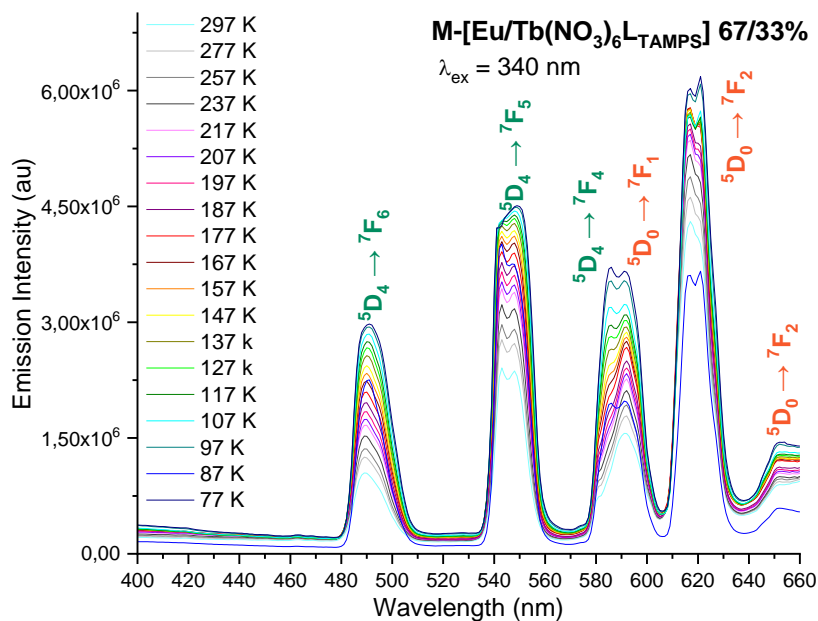
**Figura A.306.** Espectro de excitación de  $M-[Eu/Tb(NO_3)_6]L_{TAMPS}$  50/50% a temperatura ambiente.



**Figura A.307.** Espectros de excitación de M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L-TAMPS 50/50% a temperatura ambiente. Hay transferencia de energía del Tb al Eu, aunque muy pequeña, poco eficiente. Esto se comprueba al observar bandas de excitación de Tb en el espectro de excitación del Eu (izquierda) y no a la inversa (derecha).

M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L-TAMPS al 67/33%.

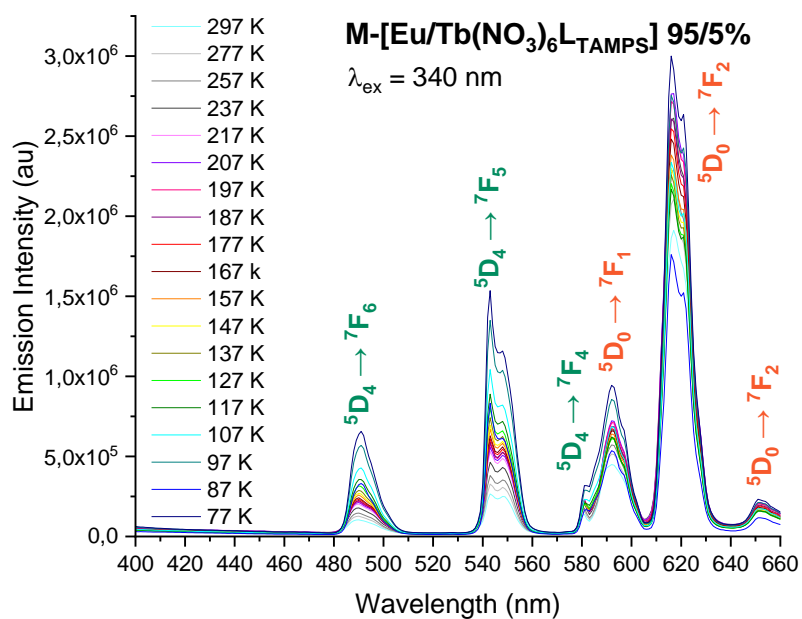
- Espectro de emisión**



**Figura A.308.** Espectros de emisión de M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L-TAMPS 67/33% en estado sólido, en un rango de temperatura que comprende de 77 K a 297 K.

M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 95/5%.

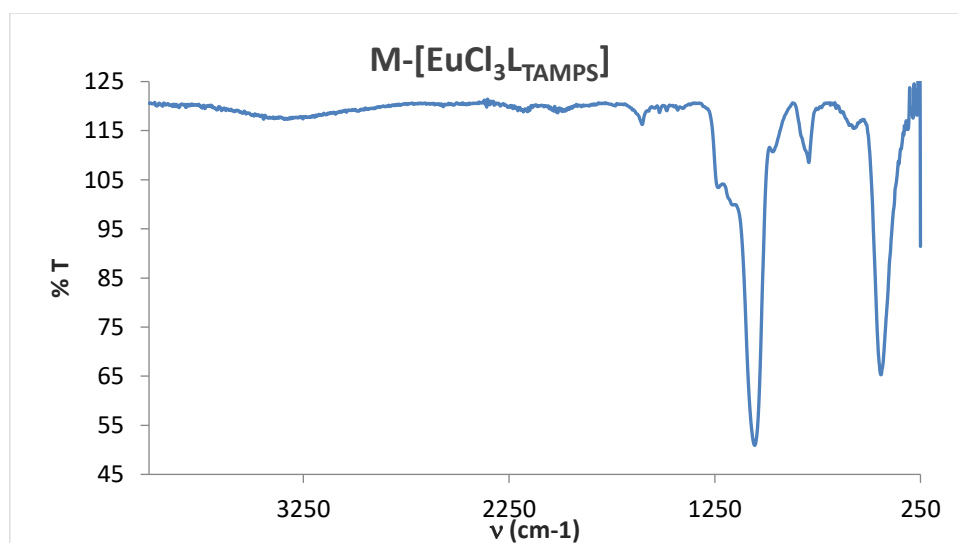
• **Espectro de emisión**



**Figura A.309.** Espectros de emisión de M-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 95/5% en estado sólido, en un rango de temperatura que comprende de 77 K a 297 K.

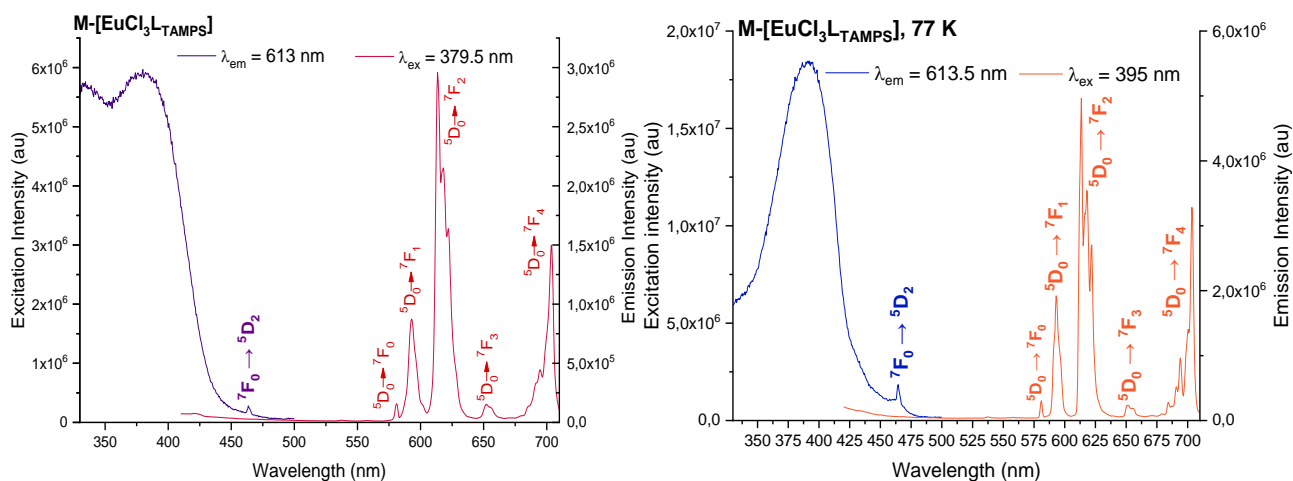
M-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

• **Espectro IR.**



**Figura A.310.** Espectro IR del compuesto M-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

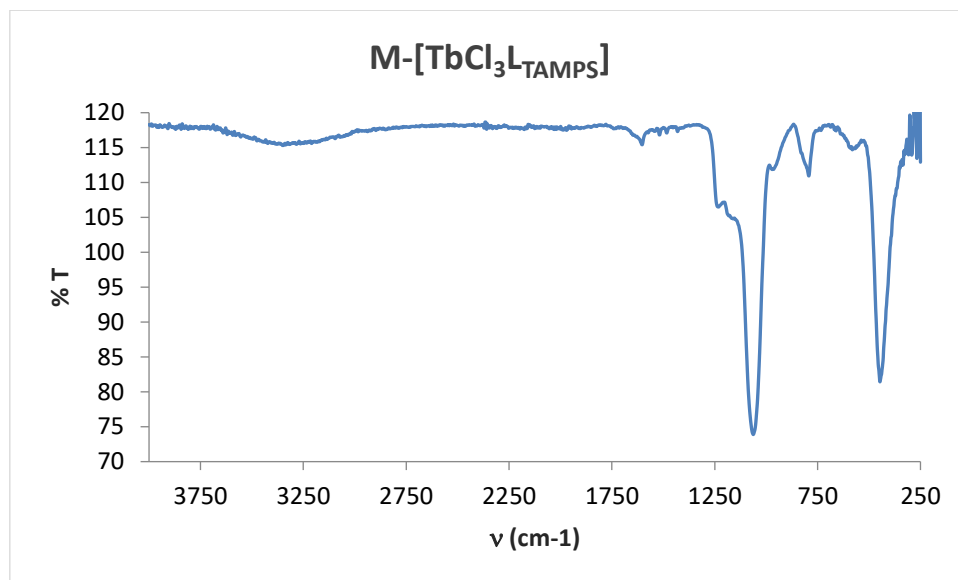
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.311.** Espectro de excitación y emisión de  $[EuCl_3L_{TAMPS}]$  en estado sólido, gráfico de la izquierda a temperatura ambiente (RT) y el de la derecha a baja temperatura (77 K).

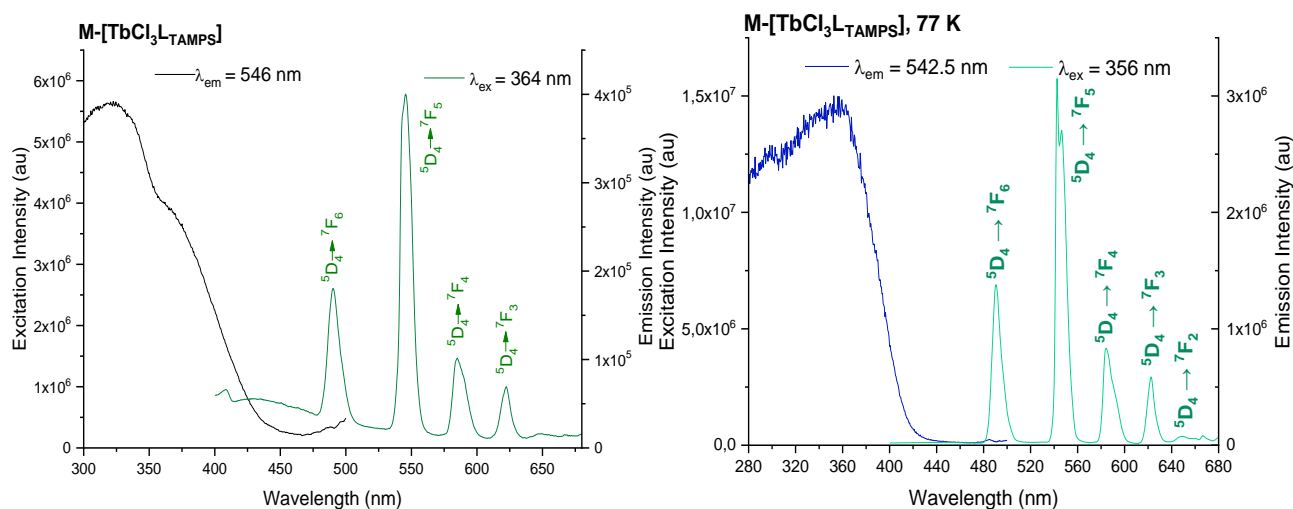
$M-[TbCl_3L_{TAMPS}]$ .

- **Espectro IR.**



**Figura A.312.** Espectro IR del compuesto  $M-[TbCl_3L_{TAMPS}]$ .

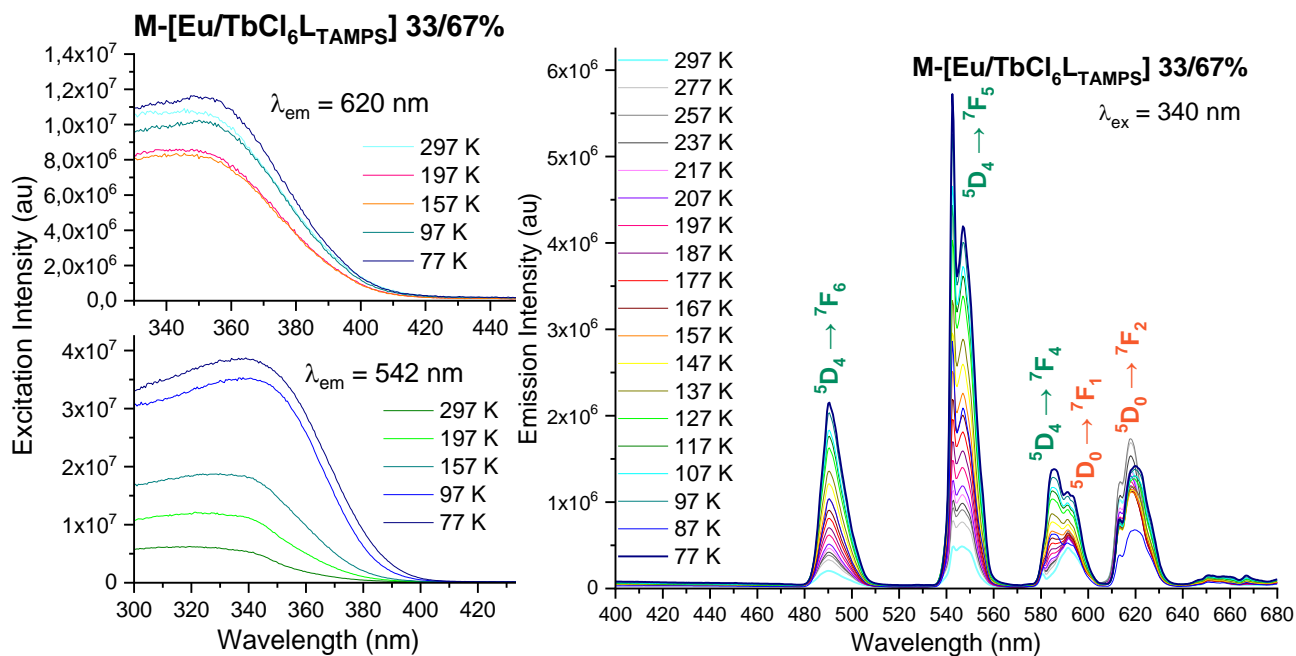
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.313.** Espectro de excitación y emisión de  $[\text{TbCl}_3\text{L}_{\text{TAMPS}}]$  en estado sólido, gráfico de la izquierda a temperatura ambiente (RT) y el de la derecha a baja temperatura (77 K).

$\text{M}[\text{Eu}/\text{TbCl}_6\text{L}_{\text{TAMPS}}]$  al 33/67%.

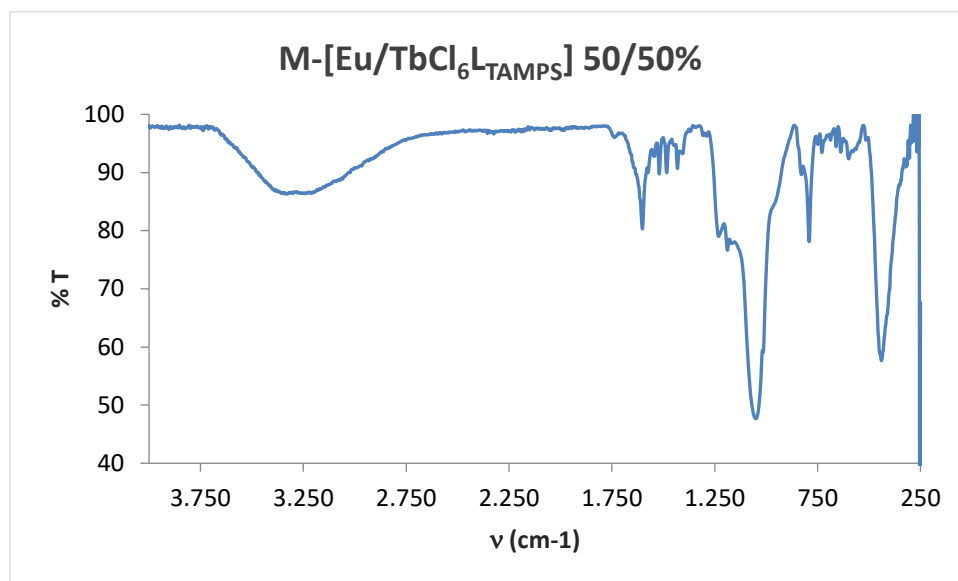
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.314.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $\text{M}[\text{Eu}/\text{TbCl}_6\text{L}_{\text{TAMPS}}]$  33/67% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K.

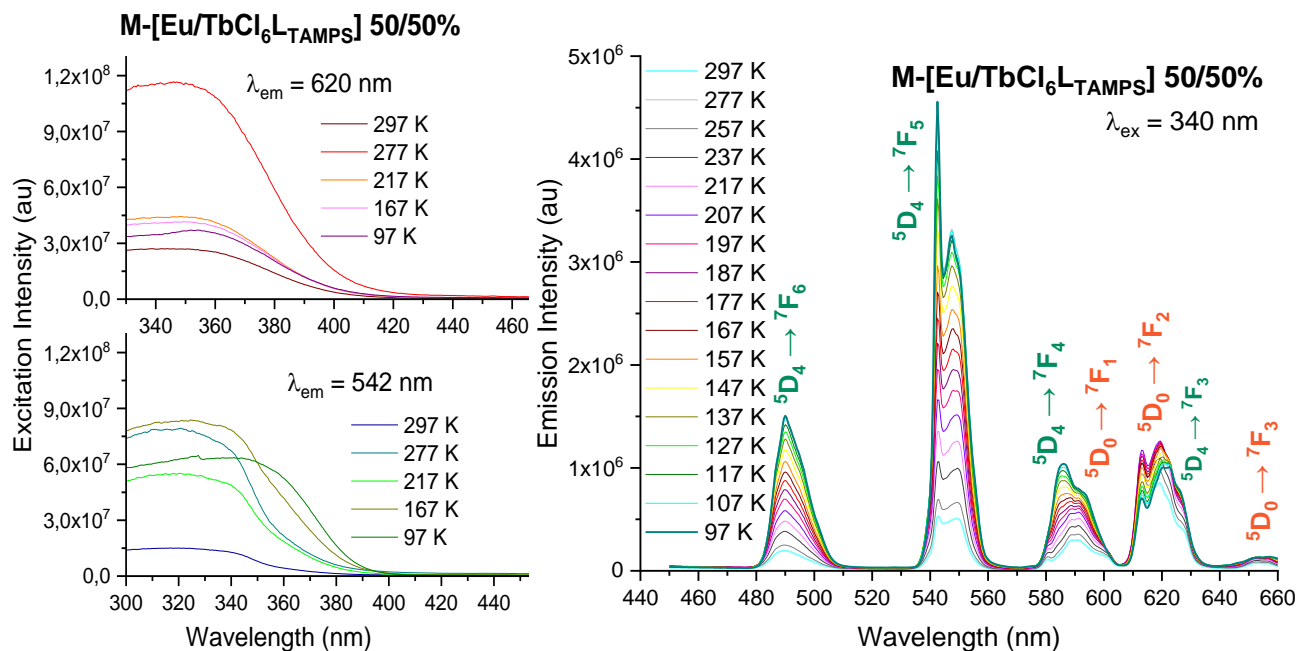
M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 50/50%.

• **Espectro IR.**



**Figura A.315.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50%.

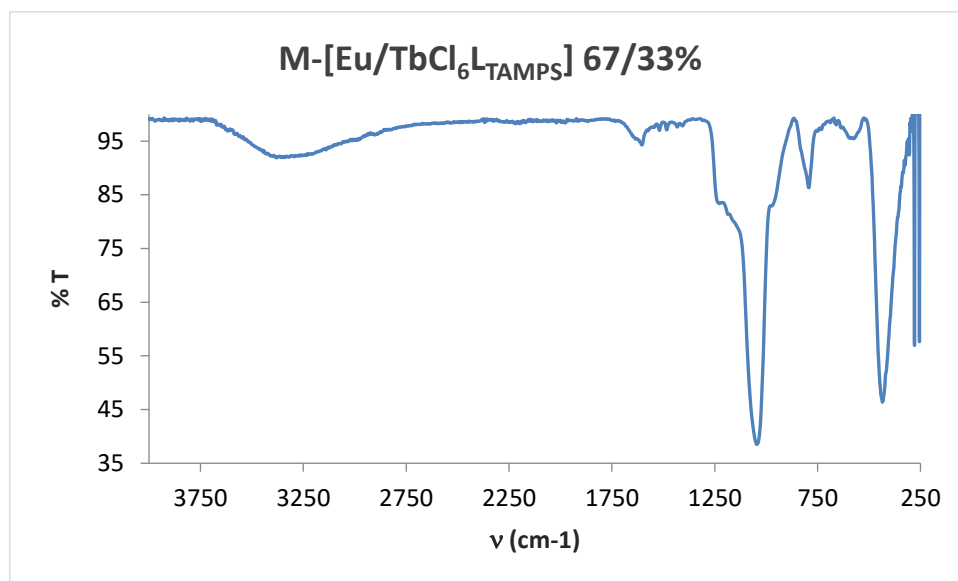
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.316.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K.

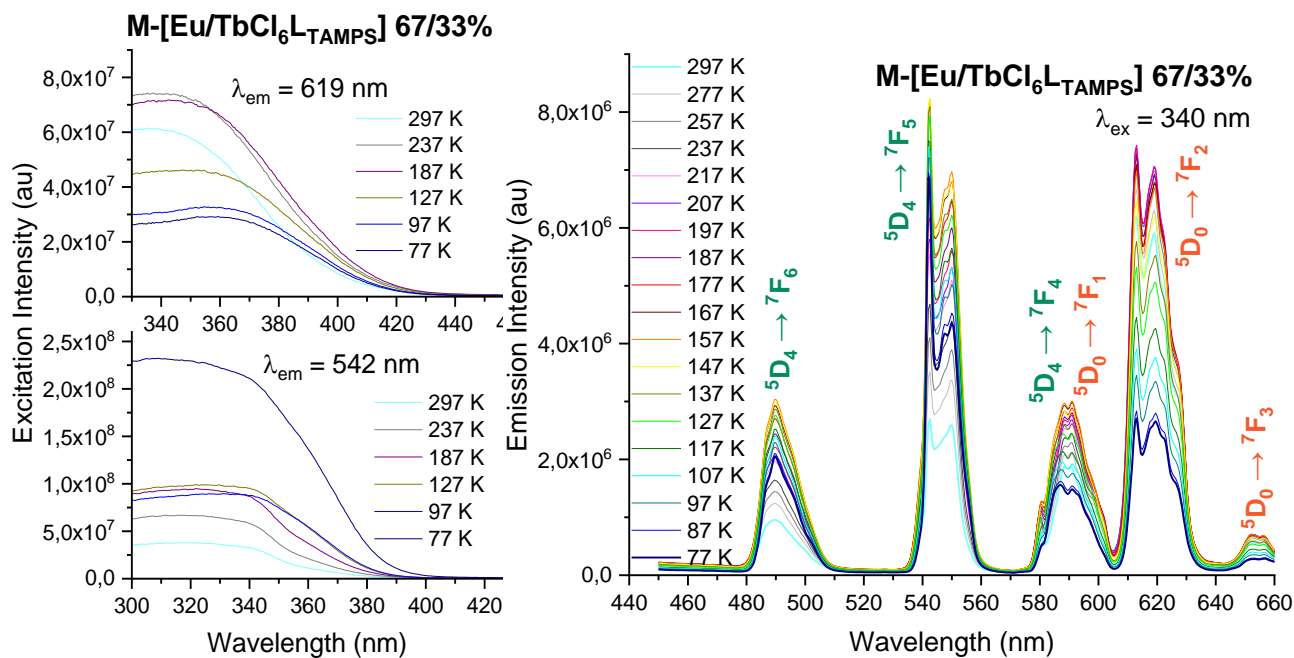
M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33%.

- **Espectro IR.**



**Figura A.317.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 67/33%.

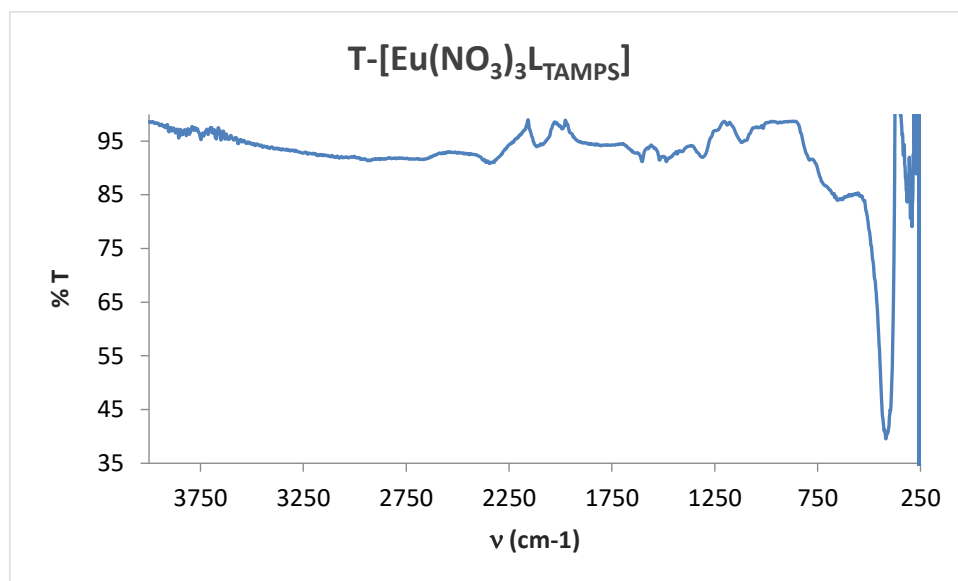
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.318.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de M-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 67/33% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K.

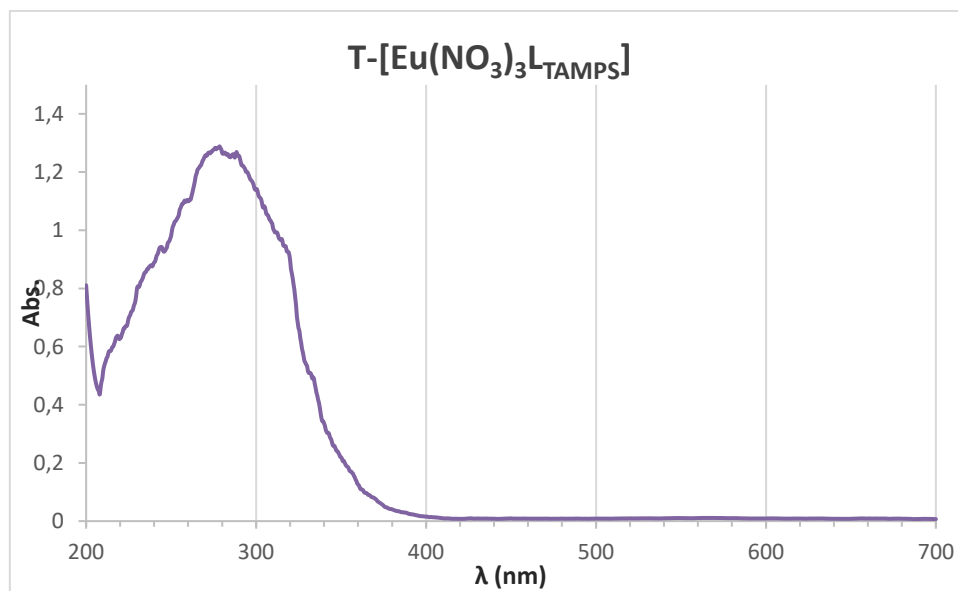
T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

- ***Espectro IR.***



**Figura A.319.** Espectro IR del compuesto T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

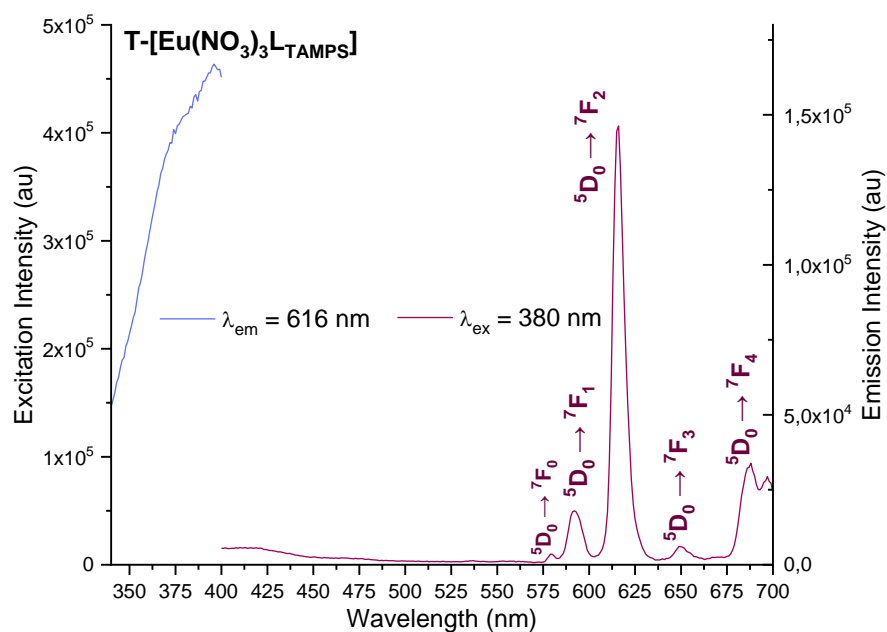
- ***Espectro UV.***



**Figura A.320.** Espectro UV del compuesto T-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].



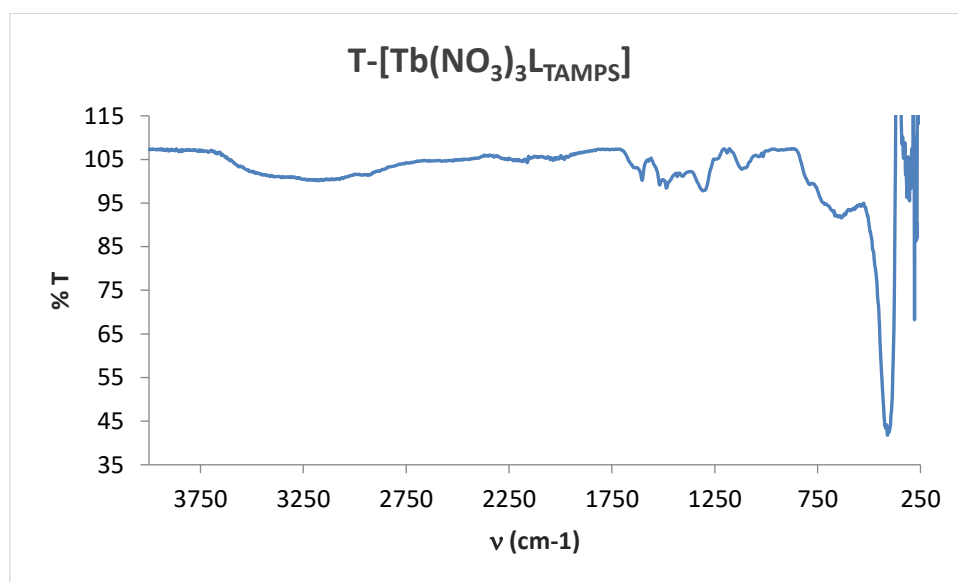
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.321.** Espectro de excitación y emisión de  $T-[Eu(NO_3)_3]_3L_{TAMPS}$  en estado sólido y a temperatura ambiente (RT).

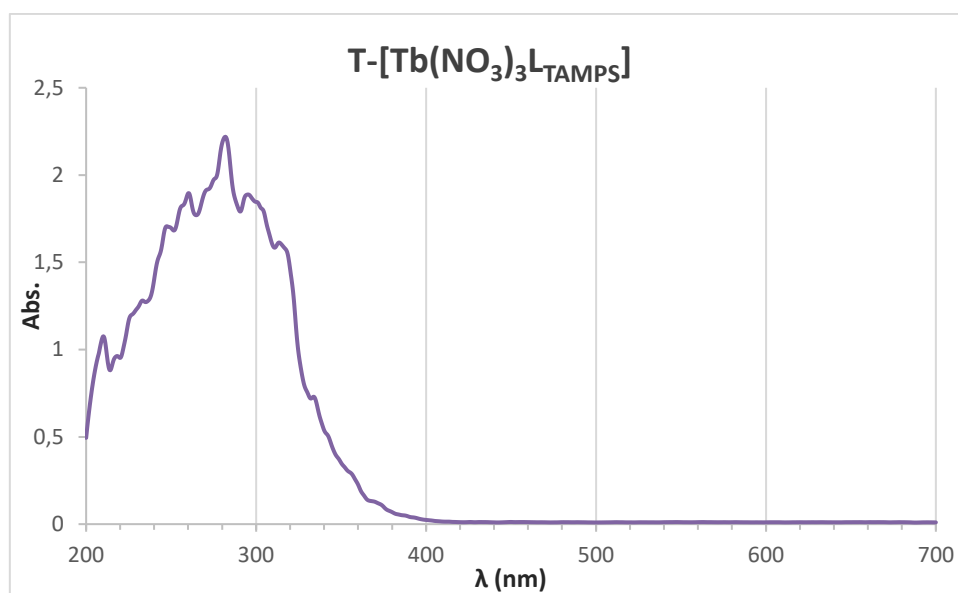
$T-[Tb(NO_3)_3]_3L_{TAMPS}$ .

- **Espectro IR.**



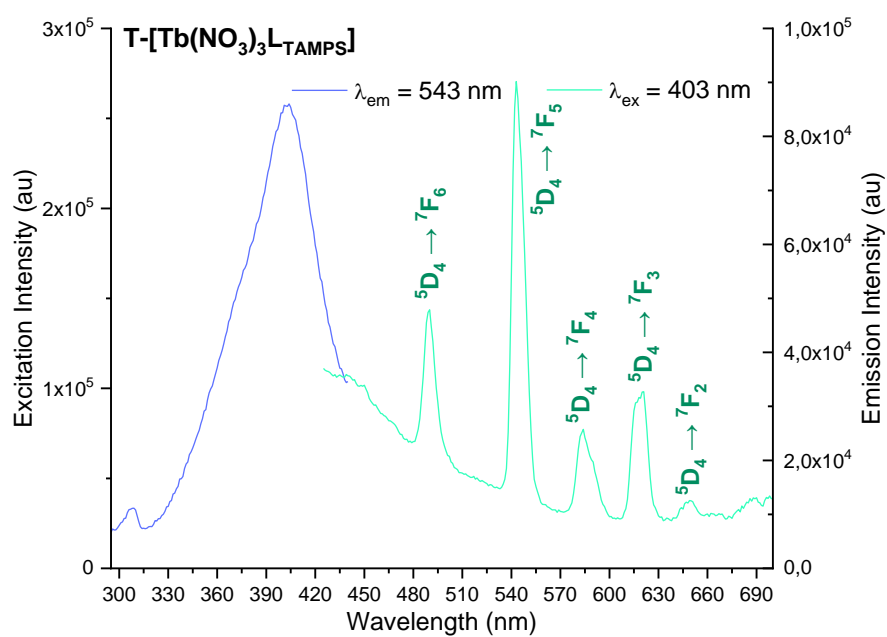
**Figura A.322.** Espectro IR del compuesto  $T-[Tb(NO_3)_3]_3L_{TAMPS}$ .

- **Espectro UV.**



**Figura A.323.** Espectro UV del compuesto T-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]L-TAMPS].

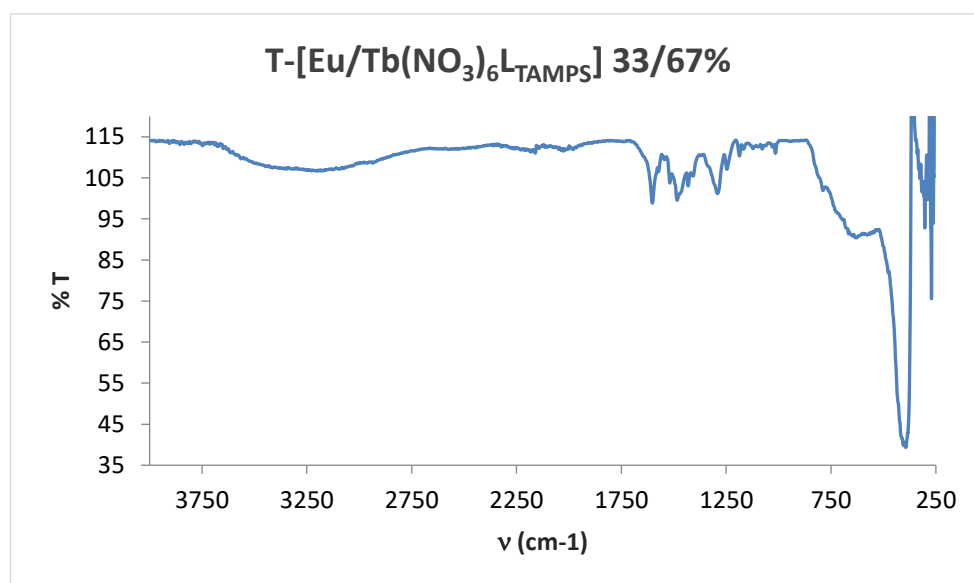
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.324.** Espectro de excitación y emisión de T-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]L-TAMPS] en estado sólido y a temperatura ambiente (RT).

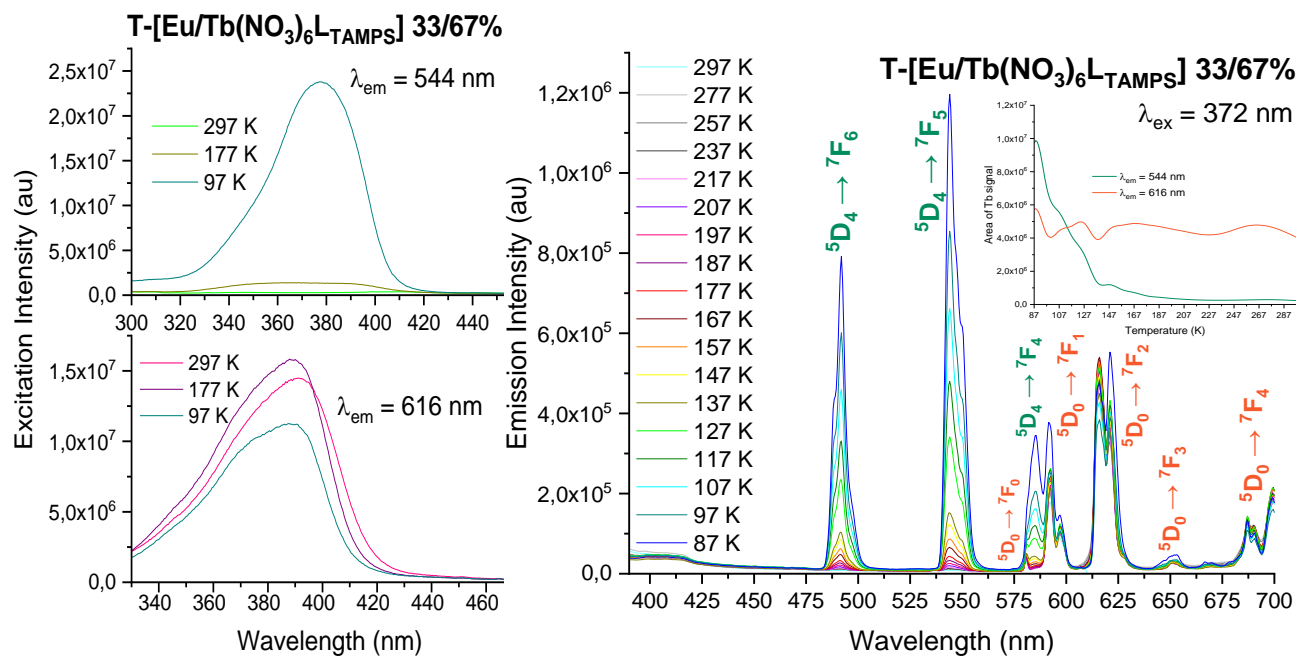
T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 33/67%.

- Espectro IR.**



**Figura A.325.** Espectro IR del compuesto T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 33/67%.

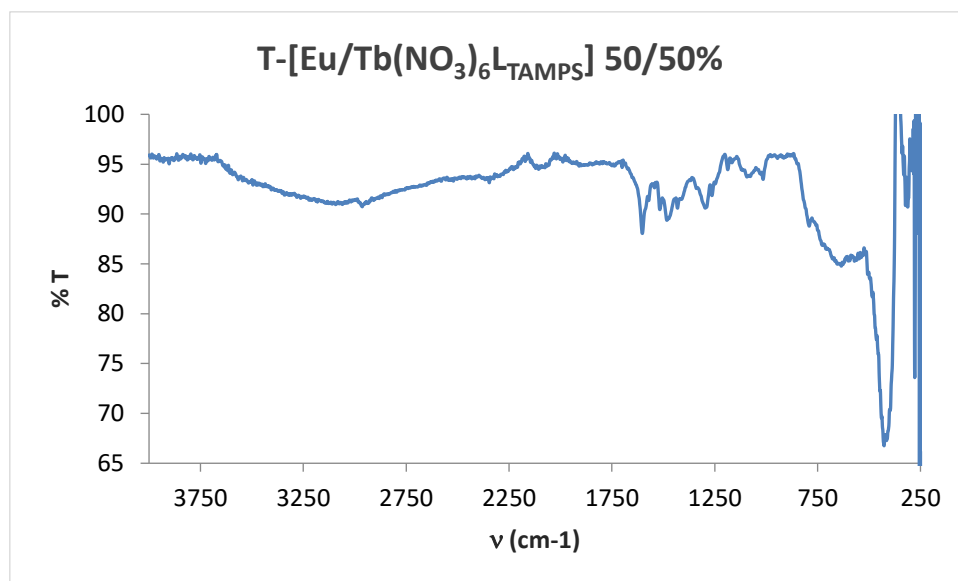
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.326.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 33/67% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  frente a la temperatura.

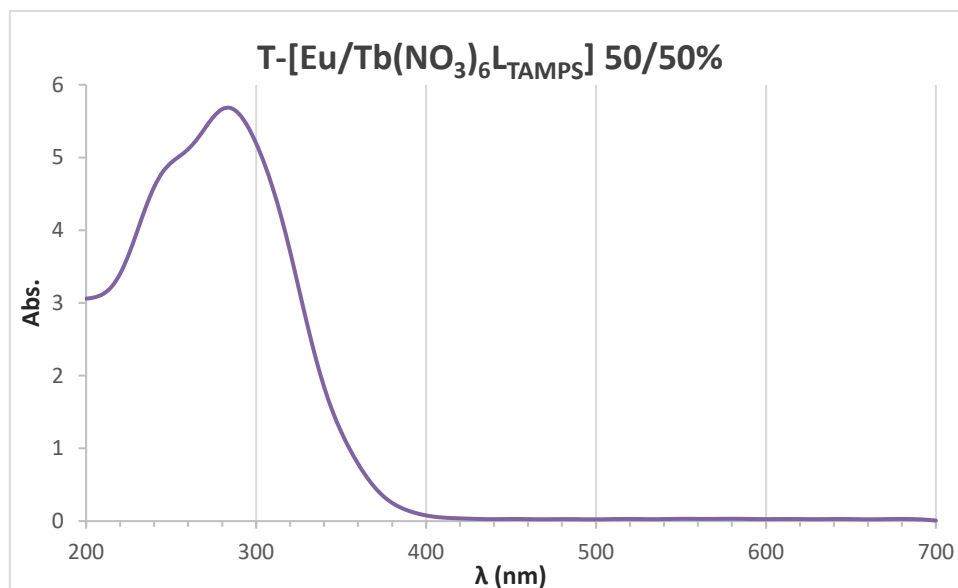
T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 50/50%.

- ***Espectro IR.***



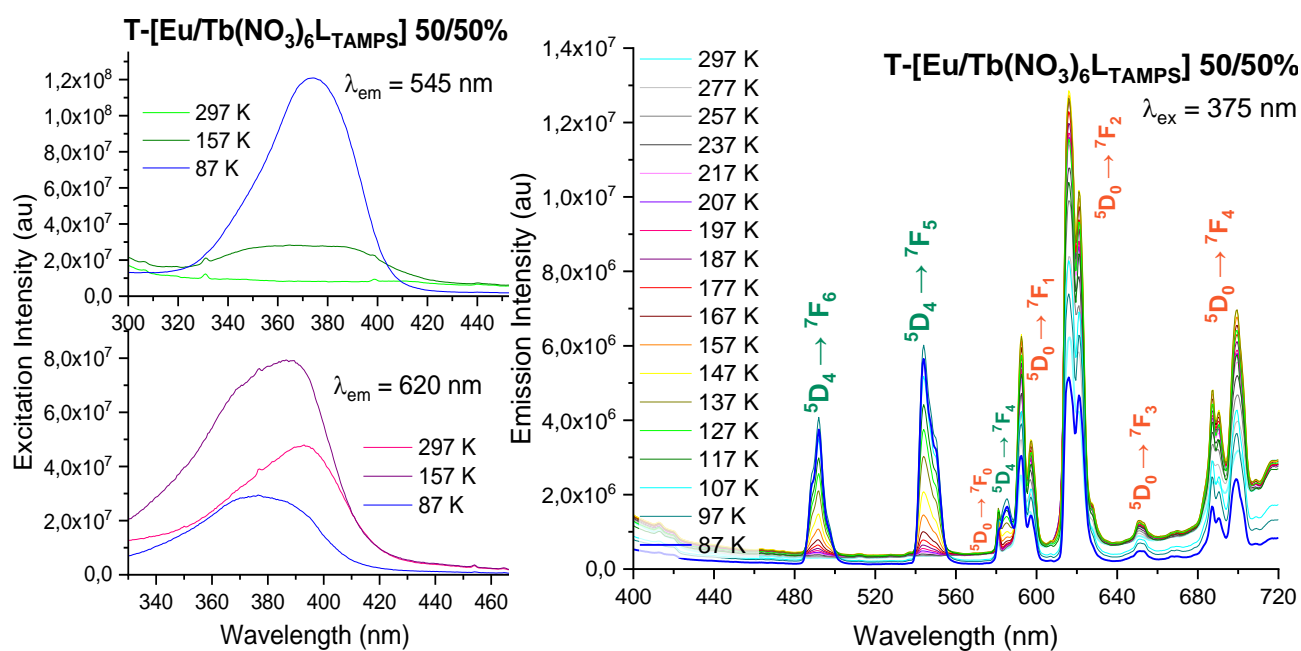
**Figura A.327.** Espectro IR del compuesto T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50%.

- ***Espectro UV.***



**Figura A.328.** Espectro UV del compuesto T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50%.

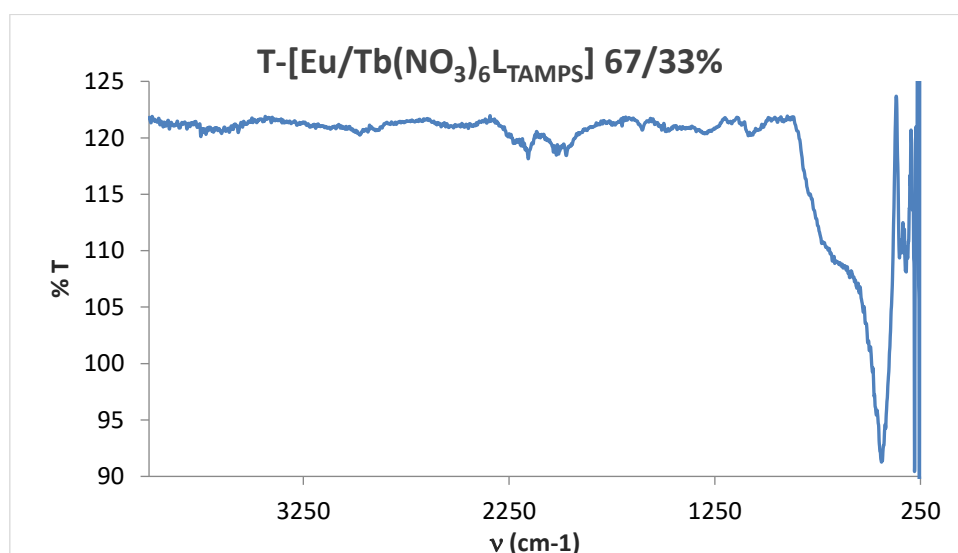
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.329.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L<sub>TAMPS</sub> 50/50% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K.

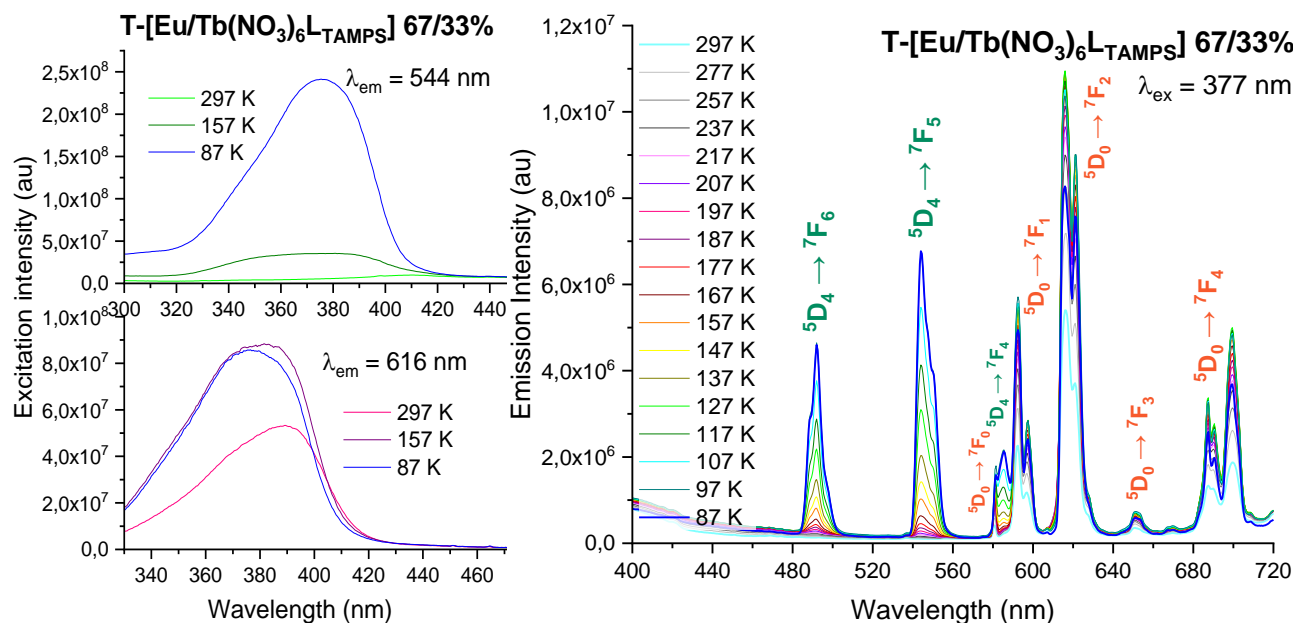
T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L<sub>TAMPS</sub> al 67/33%.

- Espectro IR.**



**Figura A.330.** Espectro IR del compuesto T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L<sub>TAMPS</sub> 67/33%.

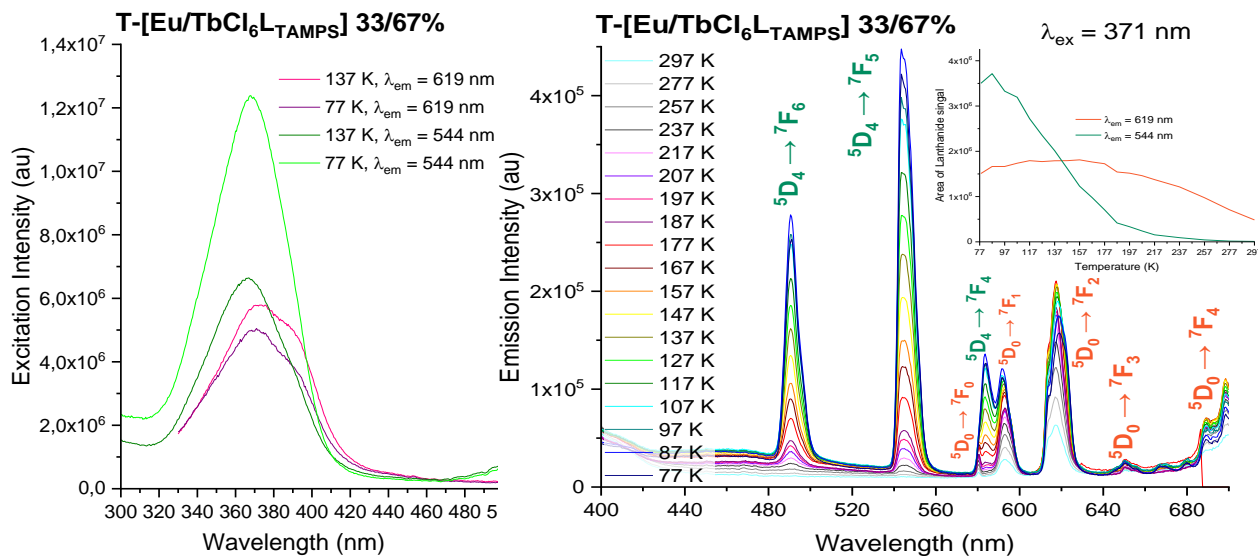
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.331.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Eu/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]TAMPS] 67/33% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K.

T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>]TAMPS] al 33/67%.

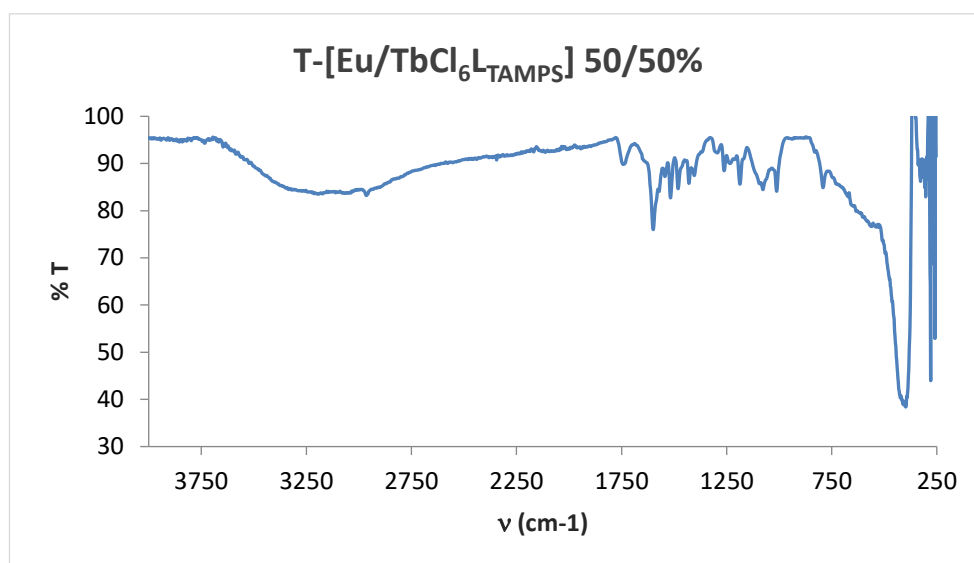
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.332.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>]TAMPS] 33/67% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de las transiciones  $5D_4 \rightarrow 7F_5$  y  $5D_0 \rightarrow 7F_2$  frente a la temperatura.

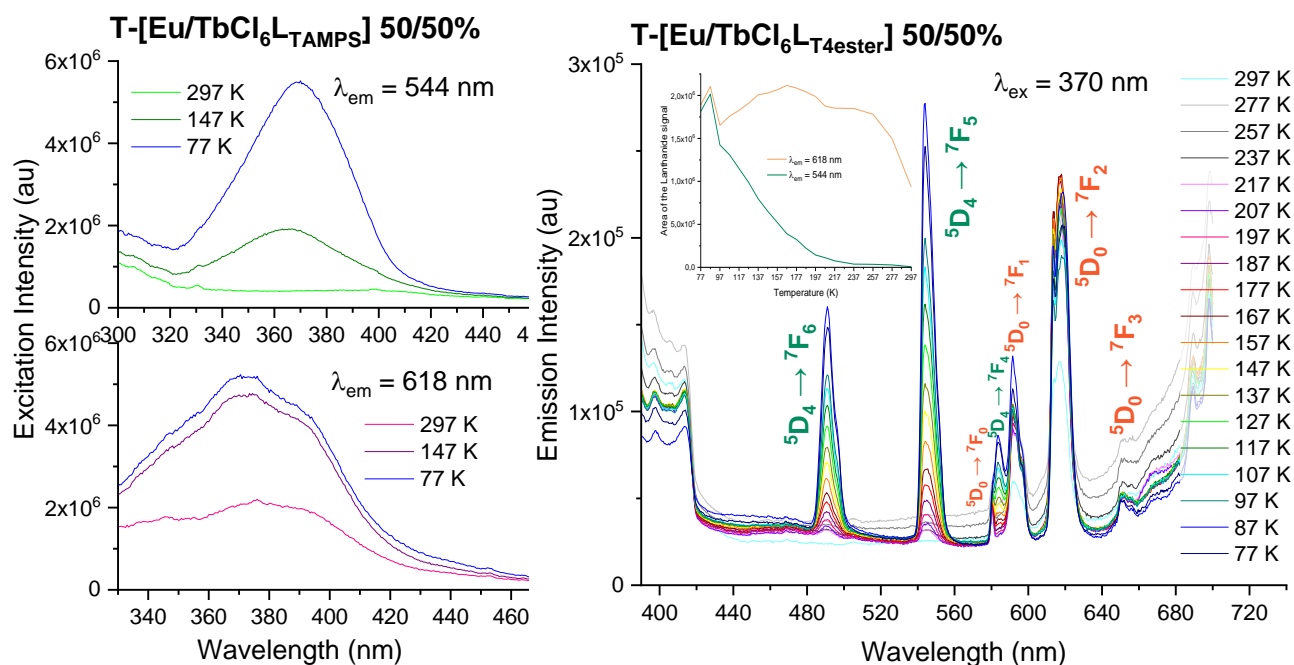
T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 50/50%.

- Espectro IR.**



**Figura A.333.** Espectro IR del compuesto T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50%.

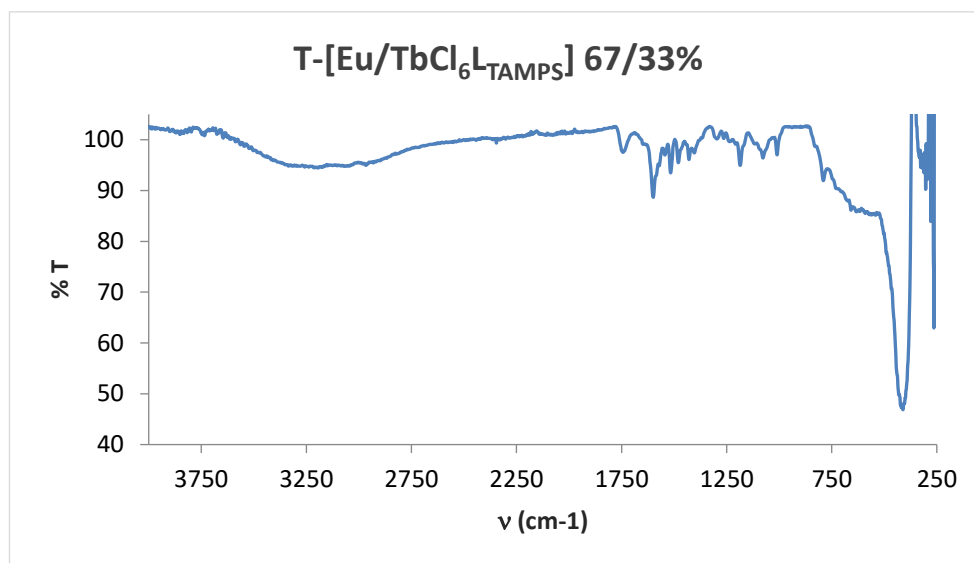
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.334.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  frente a la temperatura.

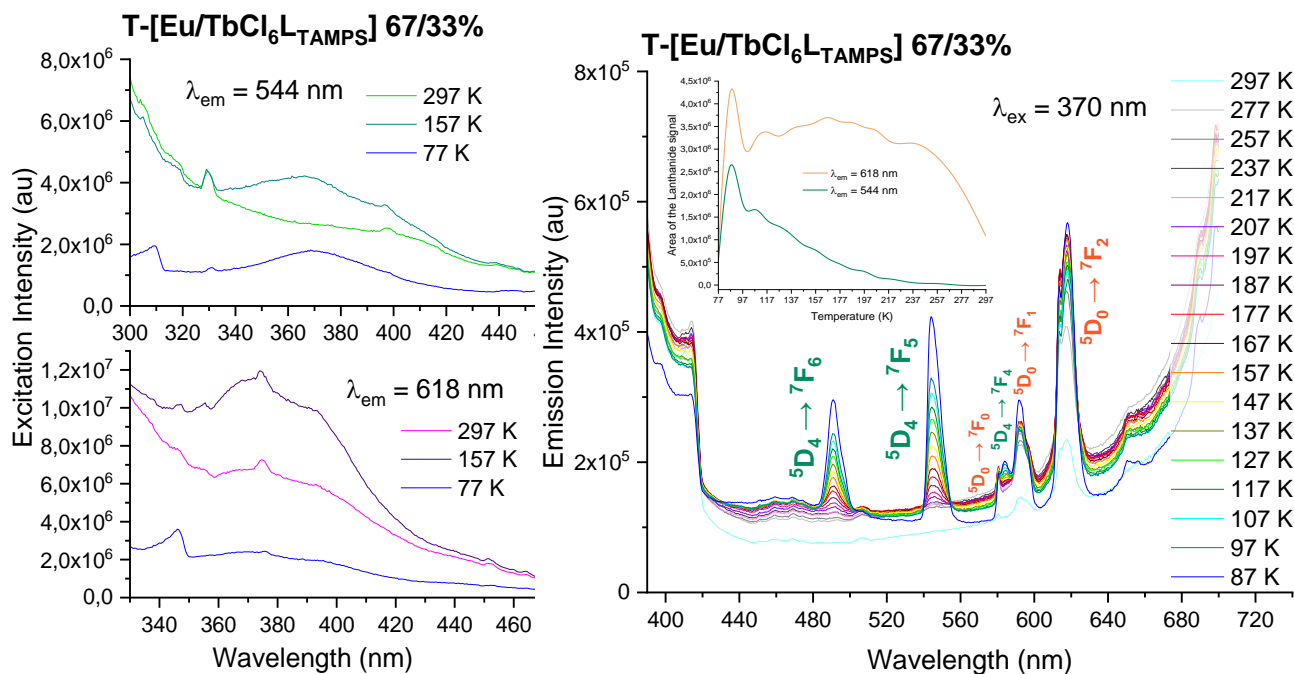
T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33%.

- Espectro IR.**



**Figura A.335.** Espectro IR del compuesto T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 67/33%.

- Espectro de excitación y emisión.**

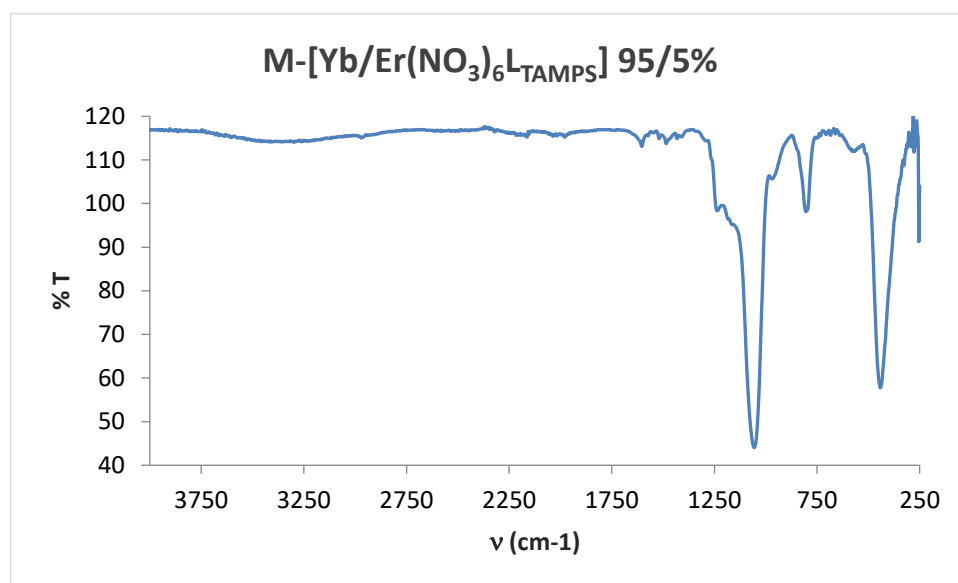


**Figura A.336.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Eu/TbCl<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 67/33% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  frente a la temperatura.



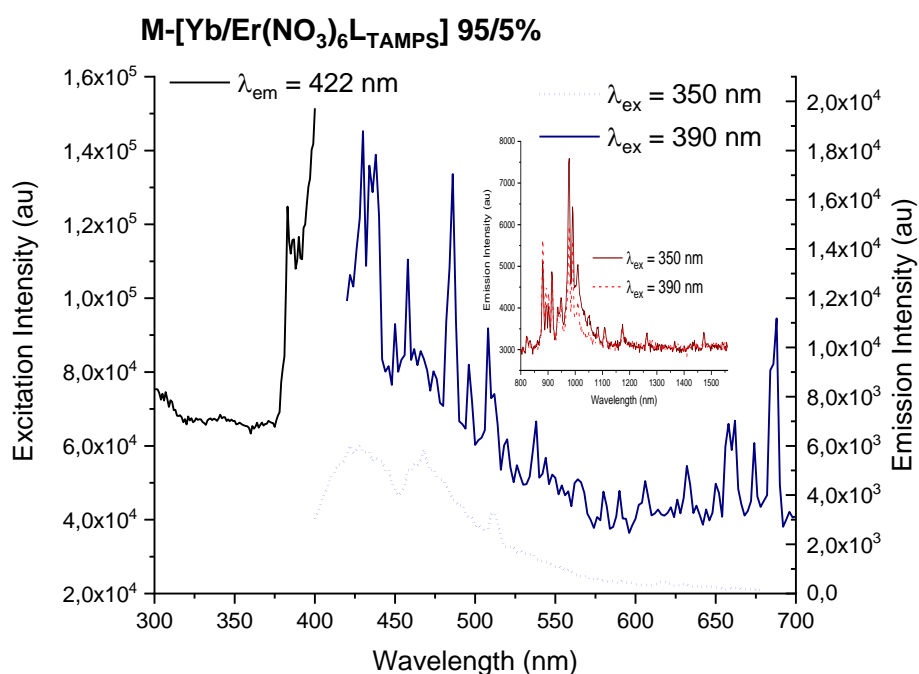
M-[Yb/Er(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 95/5%.

- **Espectro IR.**



**Figura A.337.** Espectro IR del compuesto M-[Yb/Er(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 95/5%.

- **Espectro de excitación y emisión.**

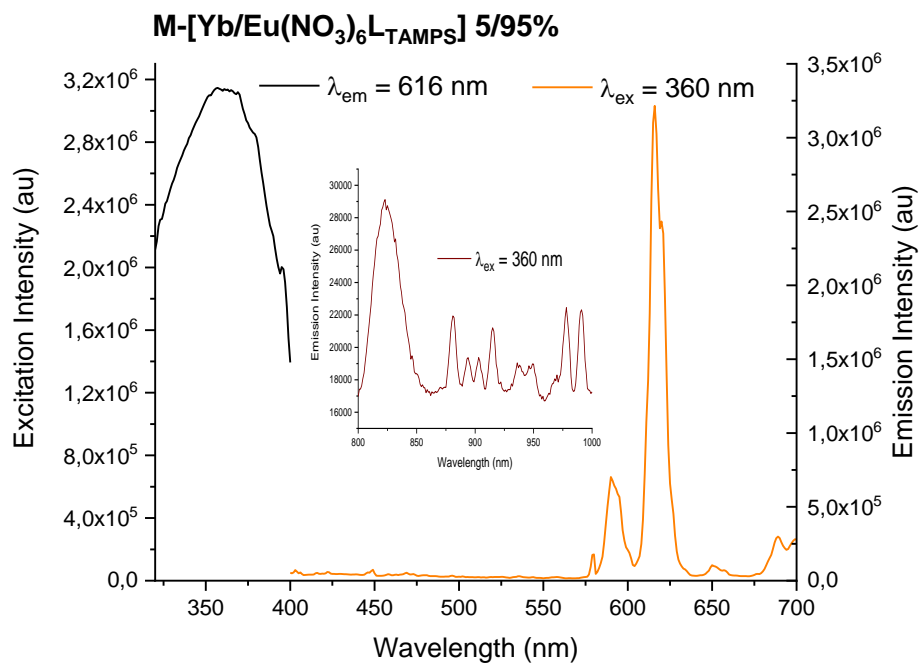


**Figura A.338.** Espectro de excitación y emisión de M-[Yb/Er(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 95/5% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango IR donde debería de aparecer la banda del iterbio(III), empleando las mismas longitudes de onda de excitación. No obstante, no se observa

la emisión de los lantánidos ni se logra obtener un espectro de excitación adecuado para ninguna de las proporciones empleadas.

M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 5/95%.

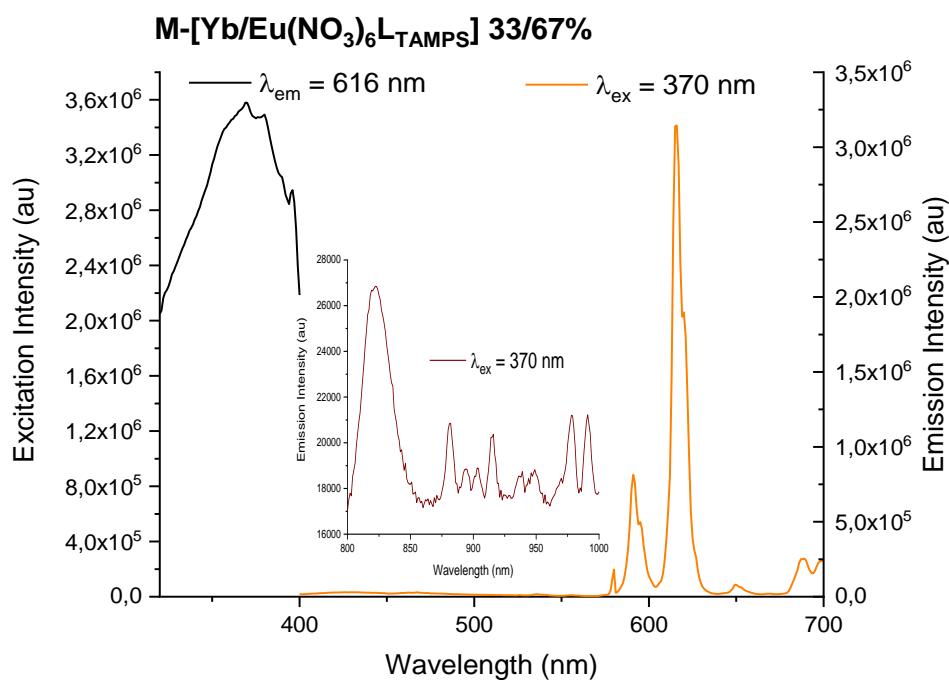
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.339.** Espectro de excitación y emisión de M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 5/95% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango IR donde debería de aparecer la banda del iterbio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 33/67%.

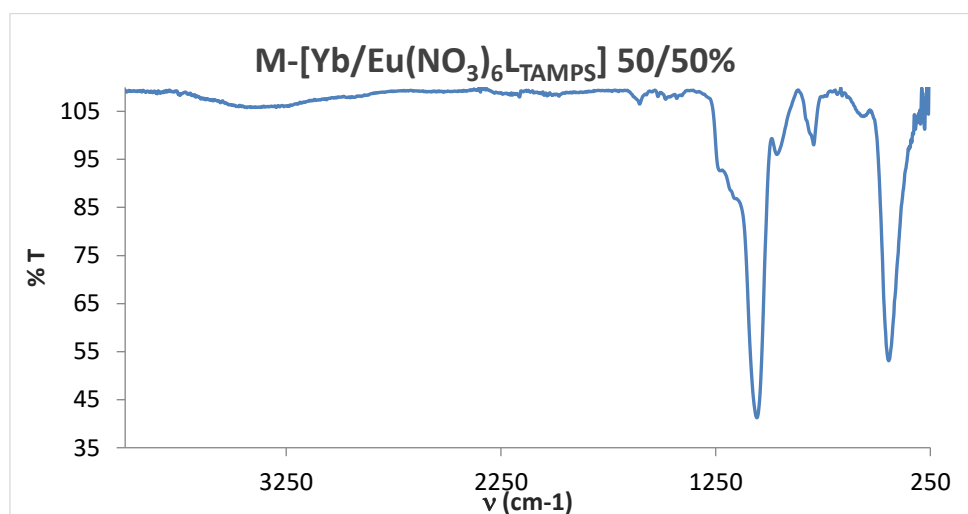
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.340.** Espectro de excitación y emisión de M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 5/95% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango IR donde debería de aparecer la banda del iterbio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

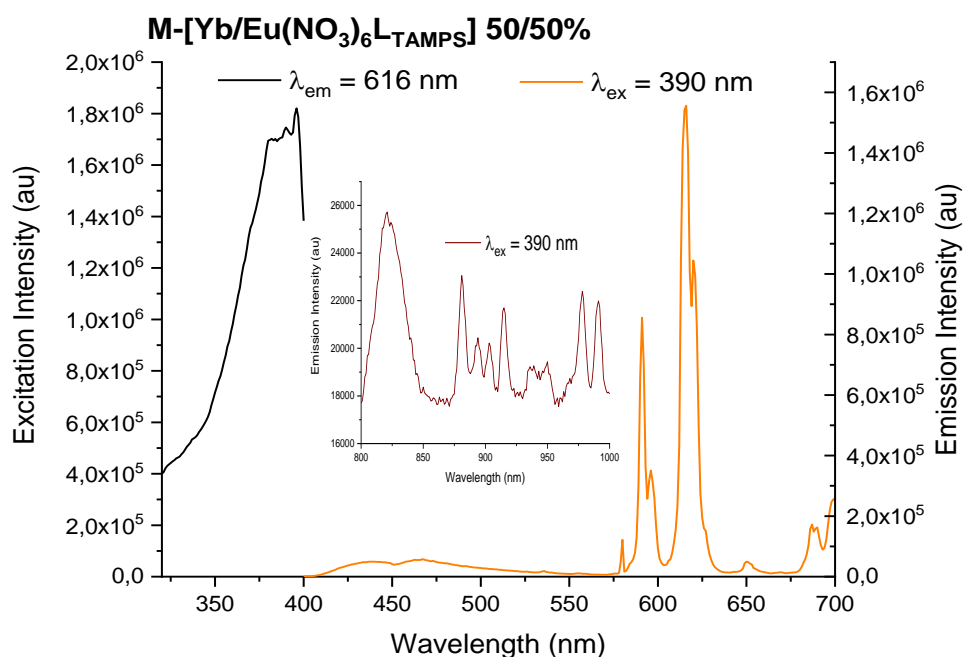
M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 50/50%.

- **Espectro IR.**



**Figura A.341.** Espectro IR del compuesto M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50%.

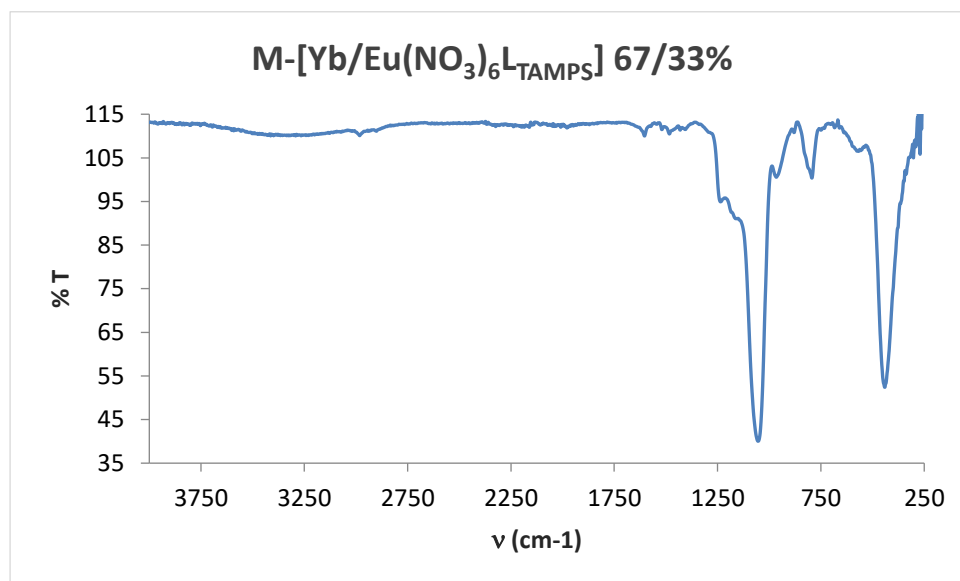
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.342.** Espectro de excitación y emisión de M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 50/50% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango IR donde debería de aparecer la banda del iterbio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

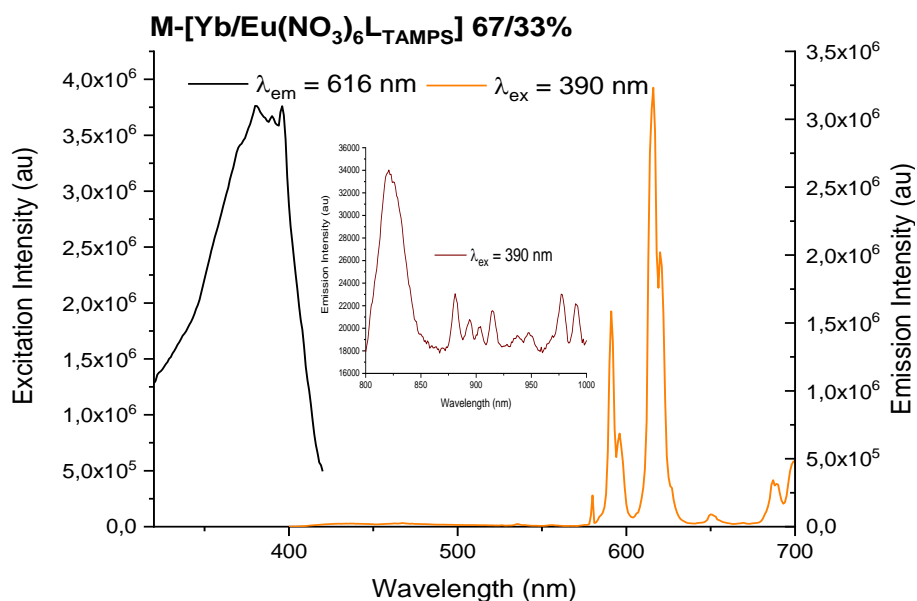
M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33%.

- **Espectro IR.**



**Figura A.343.** Espectro IR del compuesto M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 67/33%.

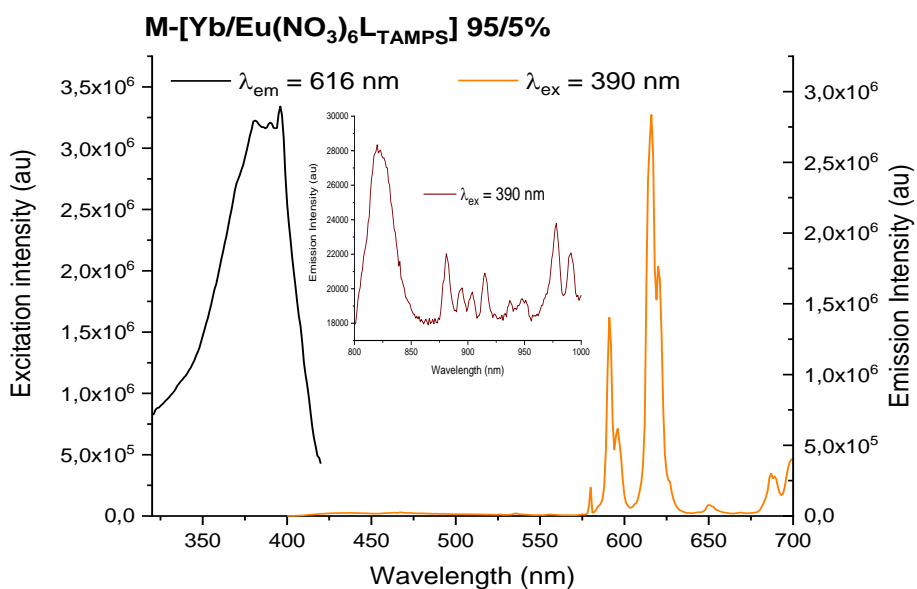
- ***Espectro de excitación y emisión.***



**Figura A.344.** Espectro de excitación y emisión de M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango IR donde debería de aparecer la banda del iterbio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 95/5%.

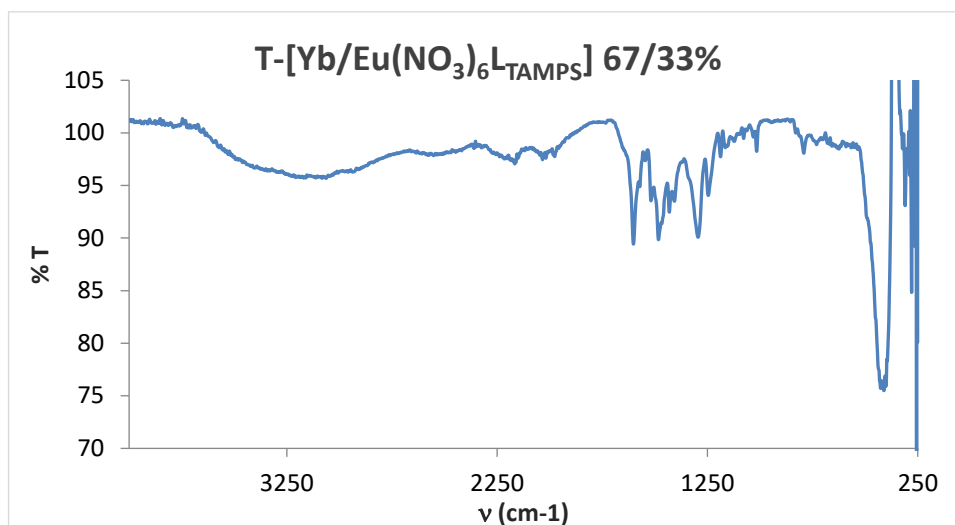
- ***Espectro de excitación y emisión.***



**Figura A.345.** Espectro de excitación y emisión de M-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 95/5% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango IR donde debería de aparecer la banda del iterbio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

T-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33%.

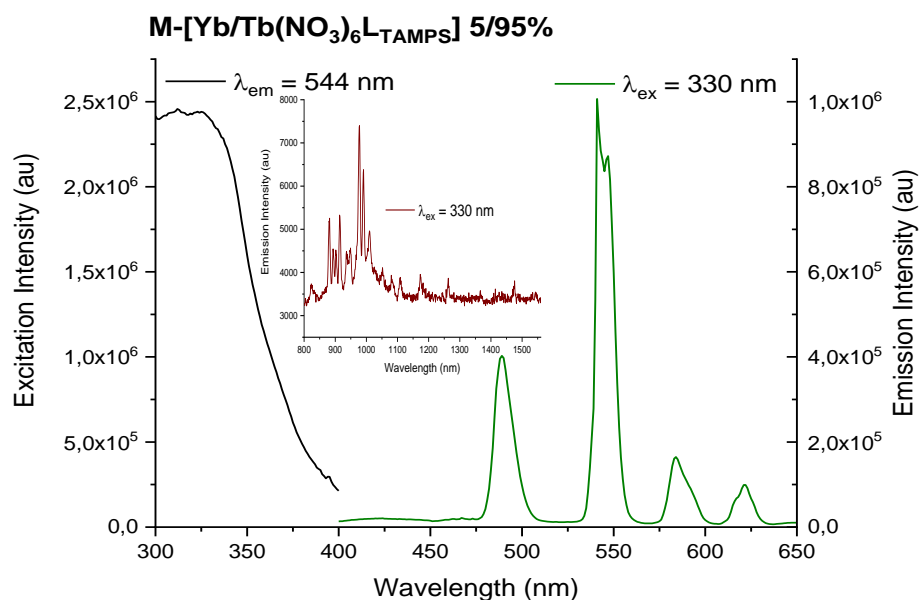
- **Espectro IR.**



**Figura A.346.** Espectro IR del compuesto T-[Yb/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 67/33%.

M-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 5/95%.

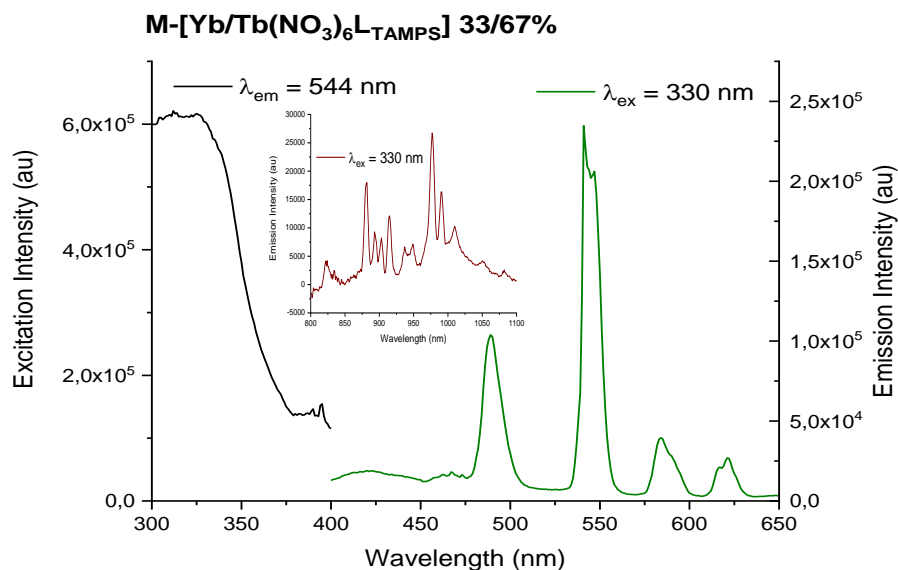
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.347.** Espectro de excitación y emisión de M-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 5/95% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango IR donde debería de aparecer la banda del iterbio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

M-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 33/67%.

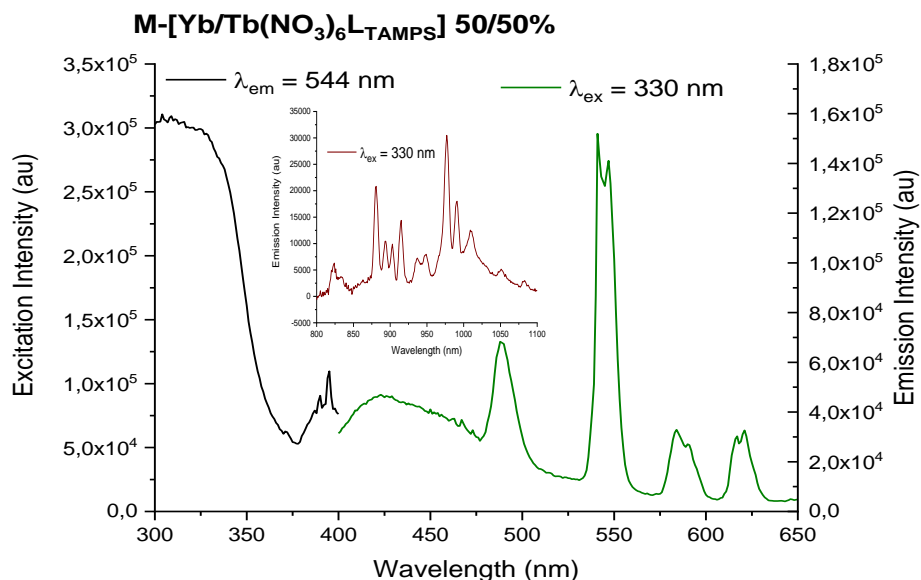
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.348.** Espectro de excitación y emisión de M-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 33/67% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango IR donde debería de aparecer la banda del iterbio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

M-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 50/50%.

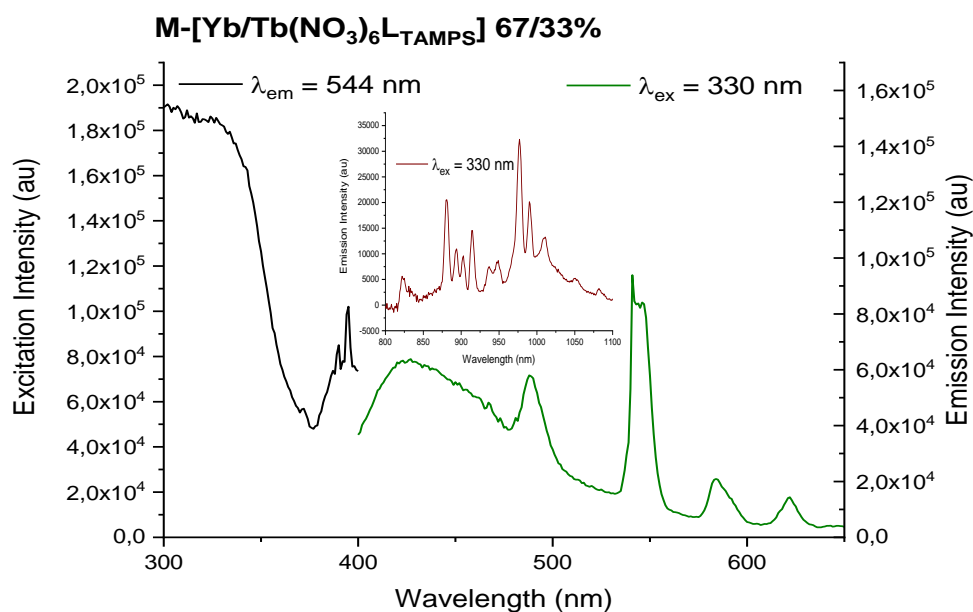
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.349.** Espectro de excitación y emisión de M-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 50/50% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango IR donde debería de aparecer la banda del iterbio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

M-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33%.

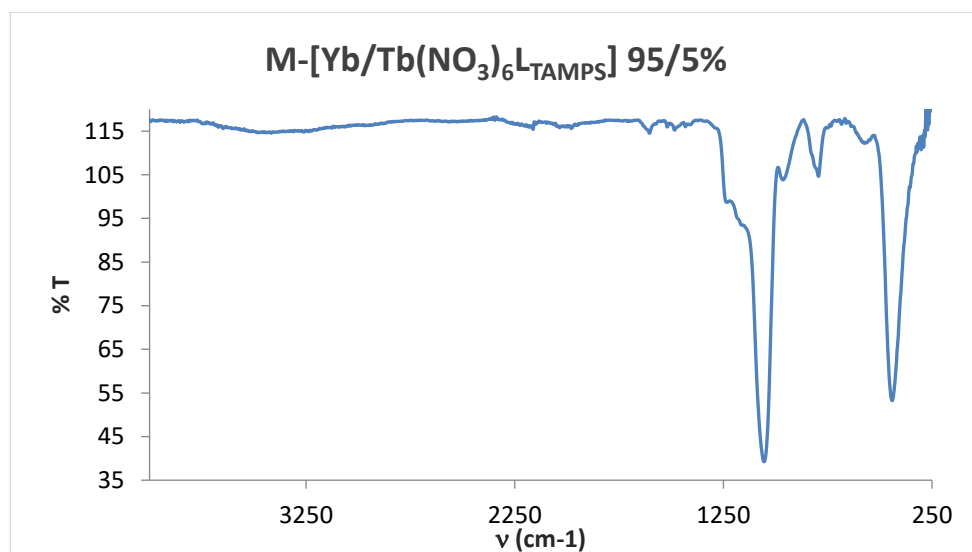
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.350.** Espectro de excitación y emisión de M-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango IR donde debería de aparecer la banda del iterbio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

M-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 95/5%.

- **Espectro IR.**

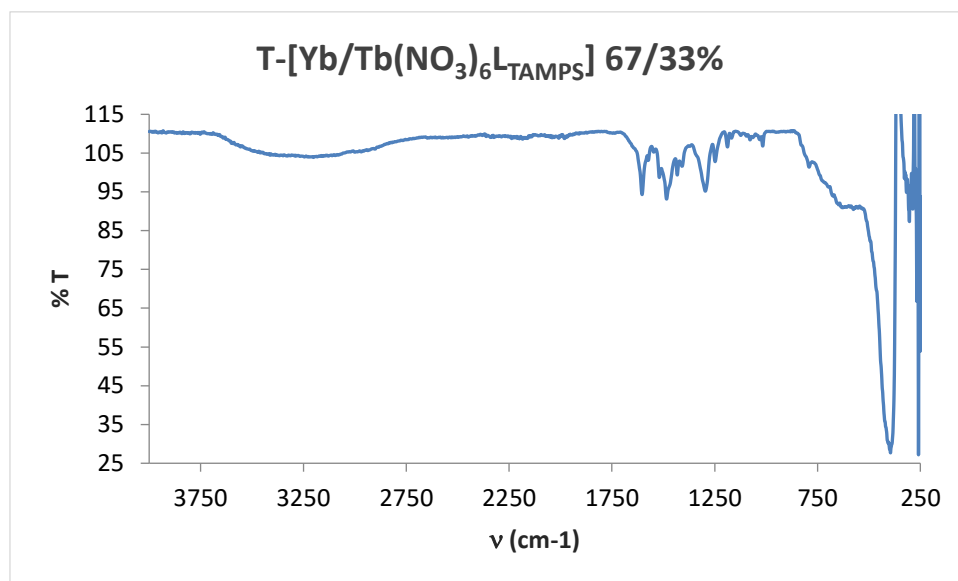


**Figura A.351.** Espectro IR del compuesto M-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 95/5%.



T-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33%.

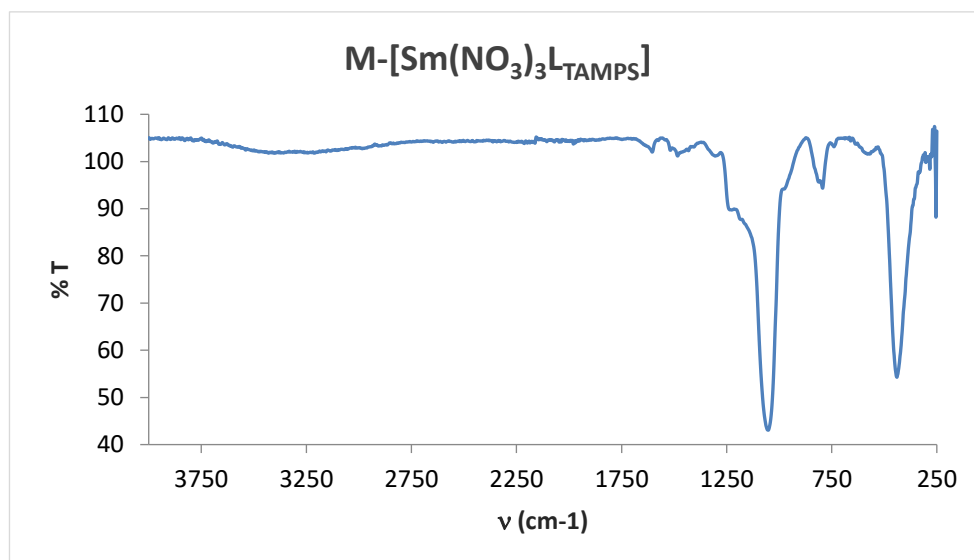
- **Espectro IR.**



**Figura A.352.** Espectro IR del compuesto T-[Yb/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 67/33%.

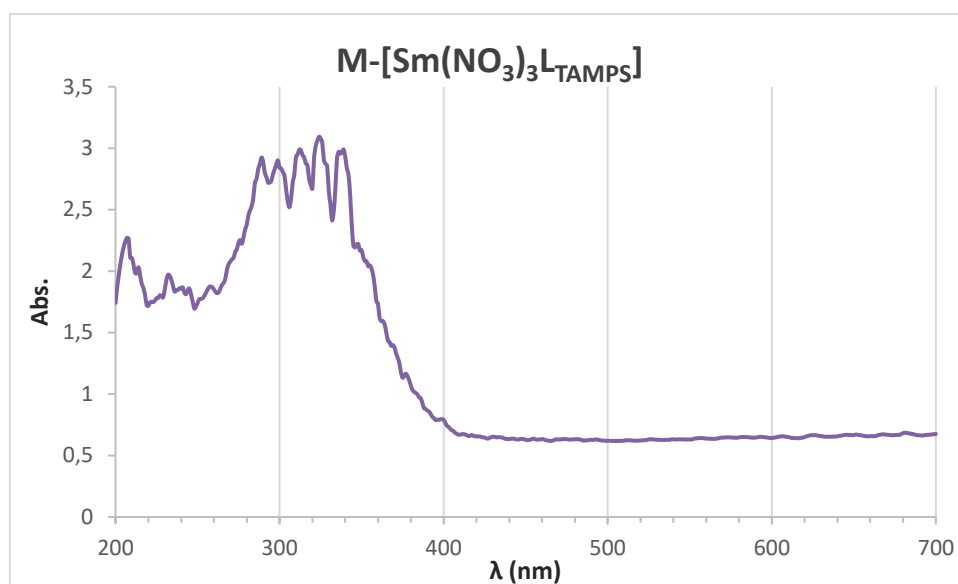
M-[Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

- **Espectro IR.**



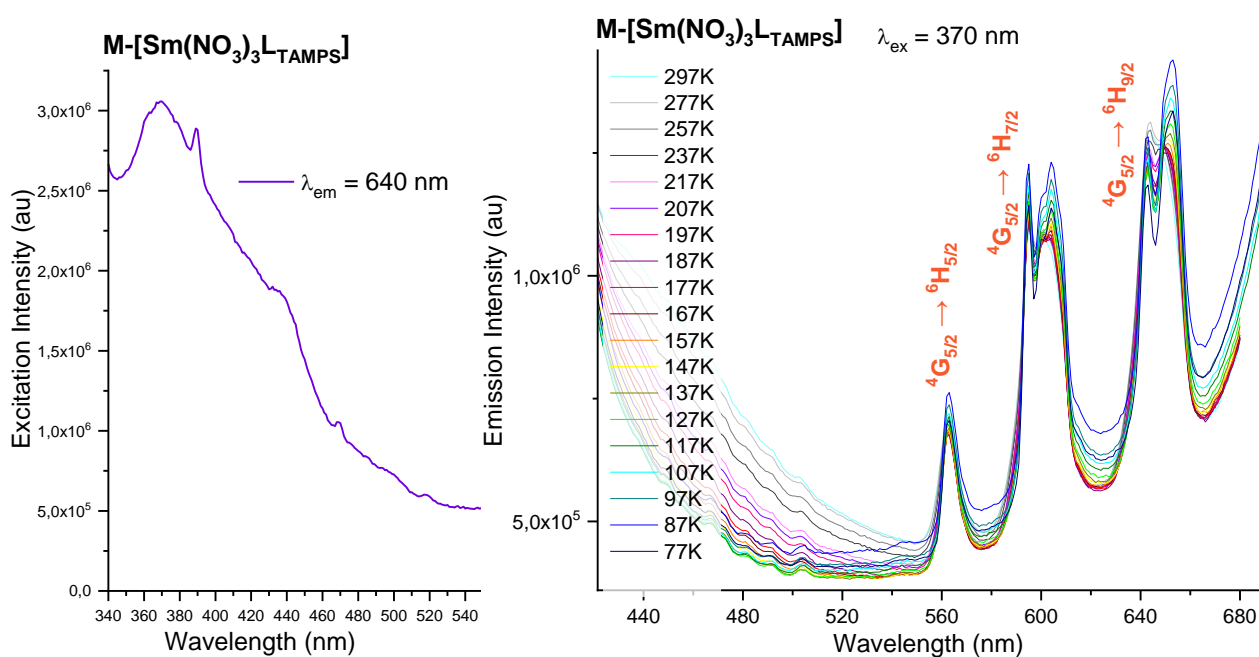
**Figura A.353.** Espectro IR del compuesto M-[Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TAMPS</sub>].

- **Espectro UV.**



**Figura A.354.** Espectro UV del compuesto  $M-[Sm(NO_3)_3] \cdot L_{TAMPS}$ .

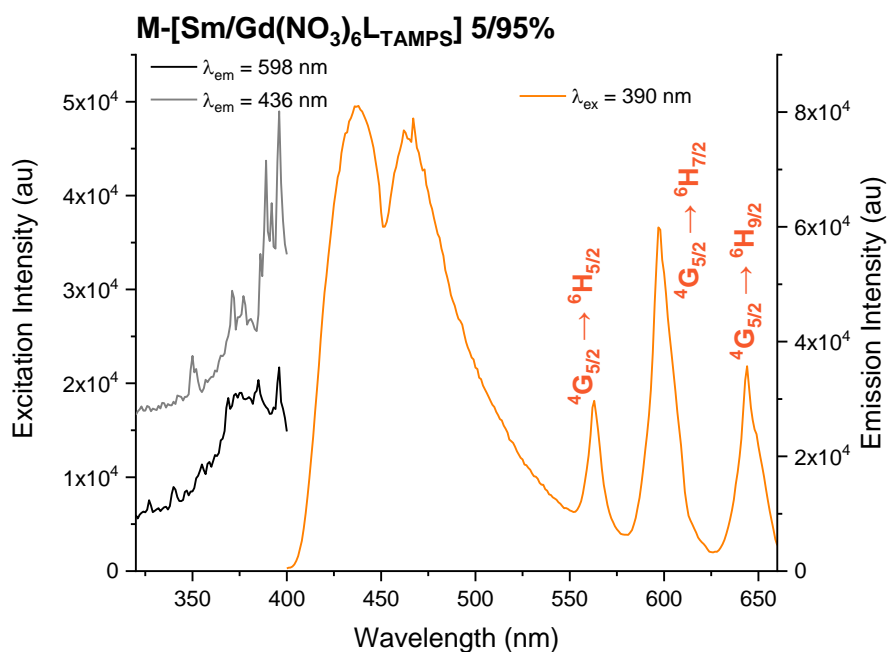
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.355.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $M-[Sm(NO_3)_3] \cdot L_{TAMPS}$  en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K.

M-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 5/95%.

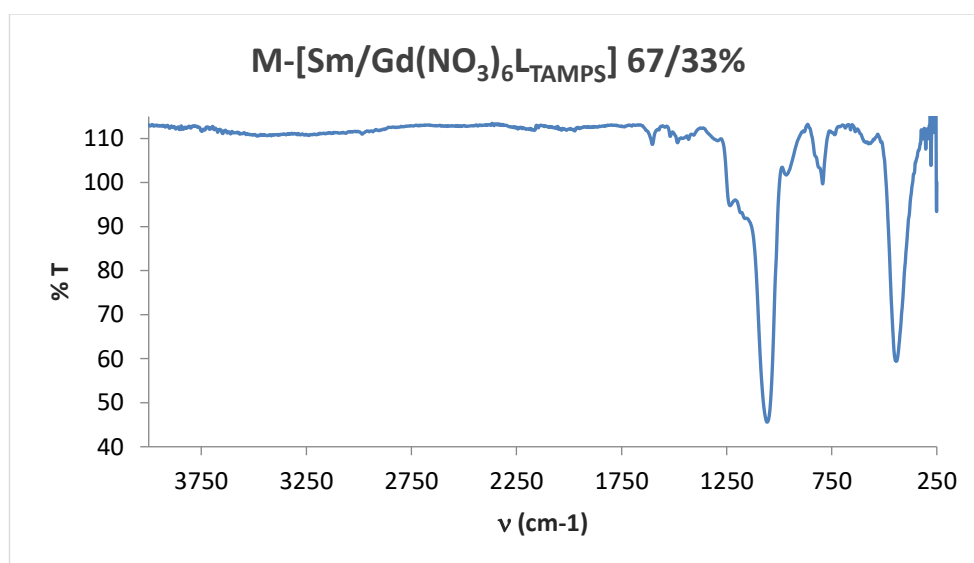
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.356.** Espectros de excitación y emisión de M-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] en estado sólido y a temperatura ambiente (RT).

M-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33%.

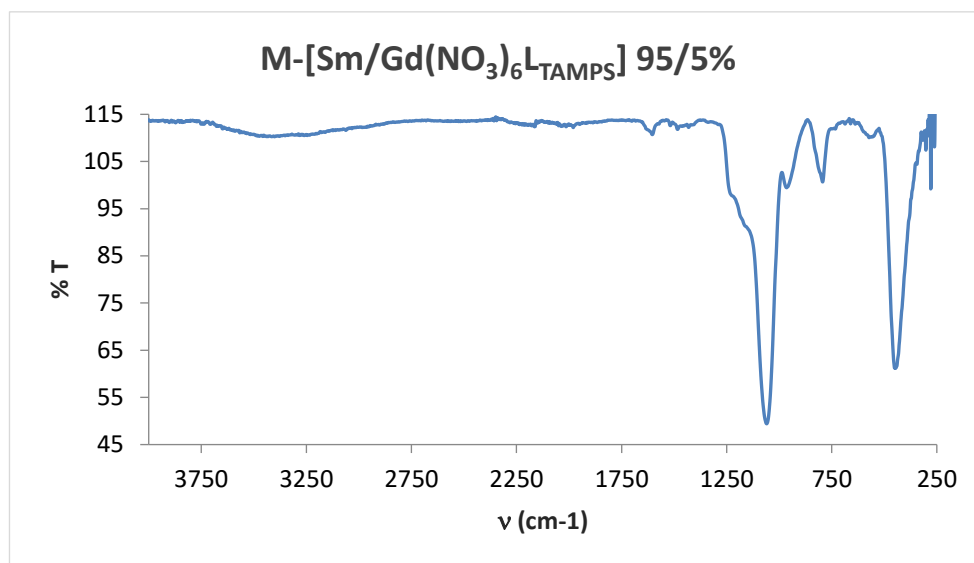
- **Espectro IR.**



**Figura A.357.** Espectro IR del compuesto M-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 67/33%.

M-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 95/5%.

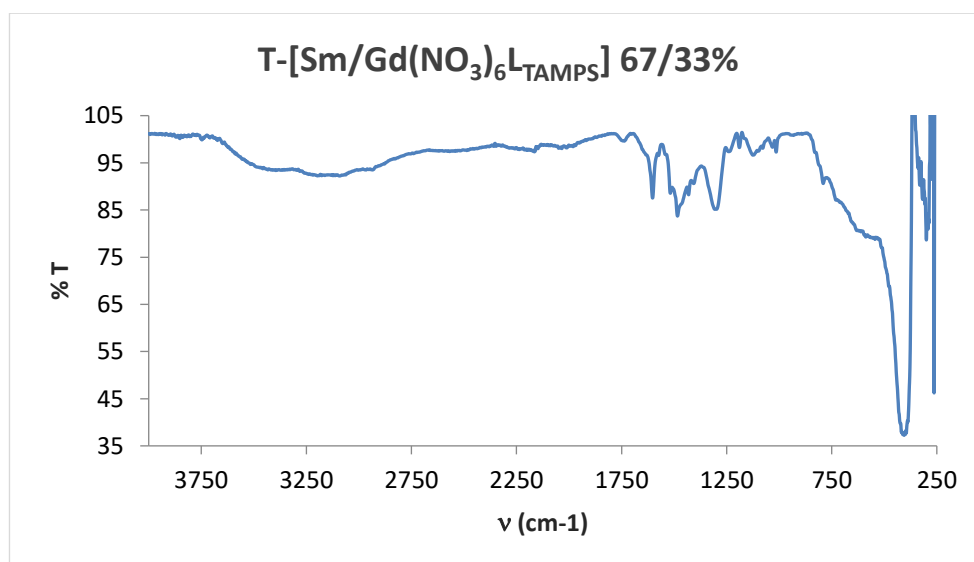
- ***Espectro IR.***



**Figura A.358.** Espectro IR del compuesto M-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 95/5%.

T-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33%.

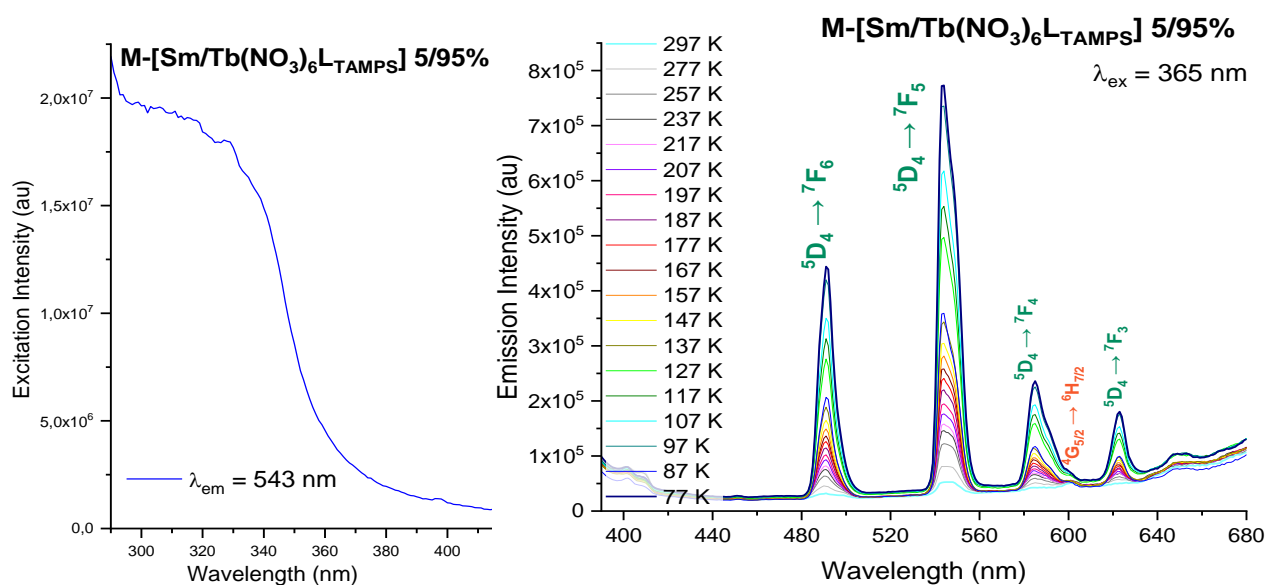
- ***Espectro IR.***



**Figura A.359.** Espectro IR del compuesto T-[Sm/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 67/33%.

M-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 5/95%.

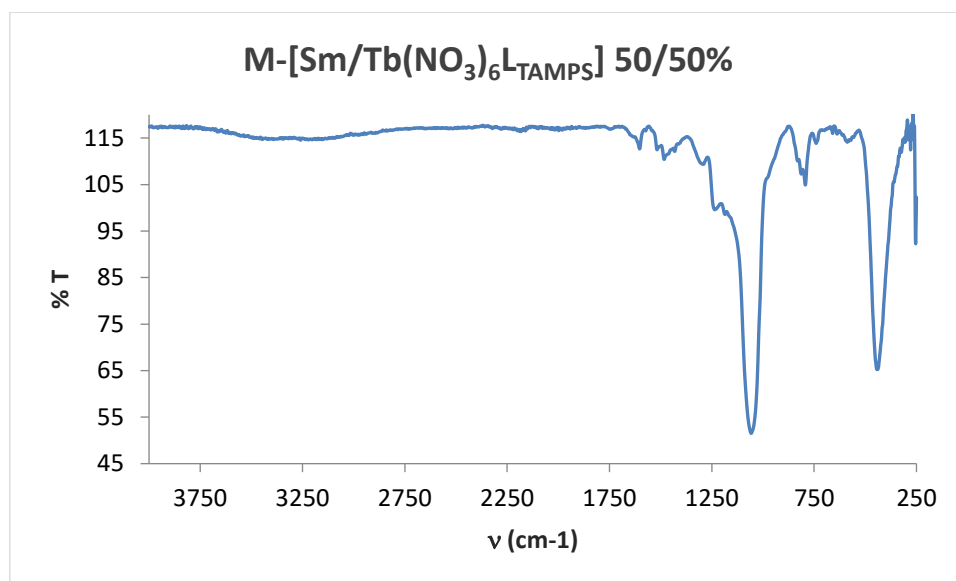
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.360.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de M-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 5/95% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K.

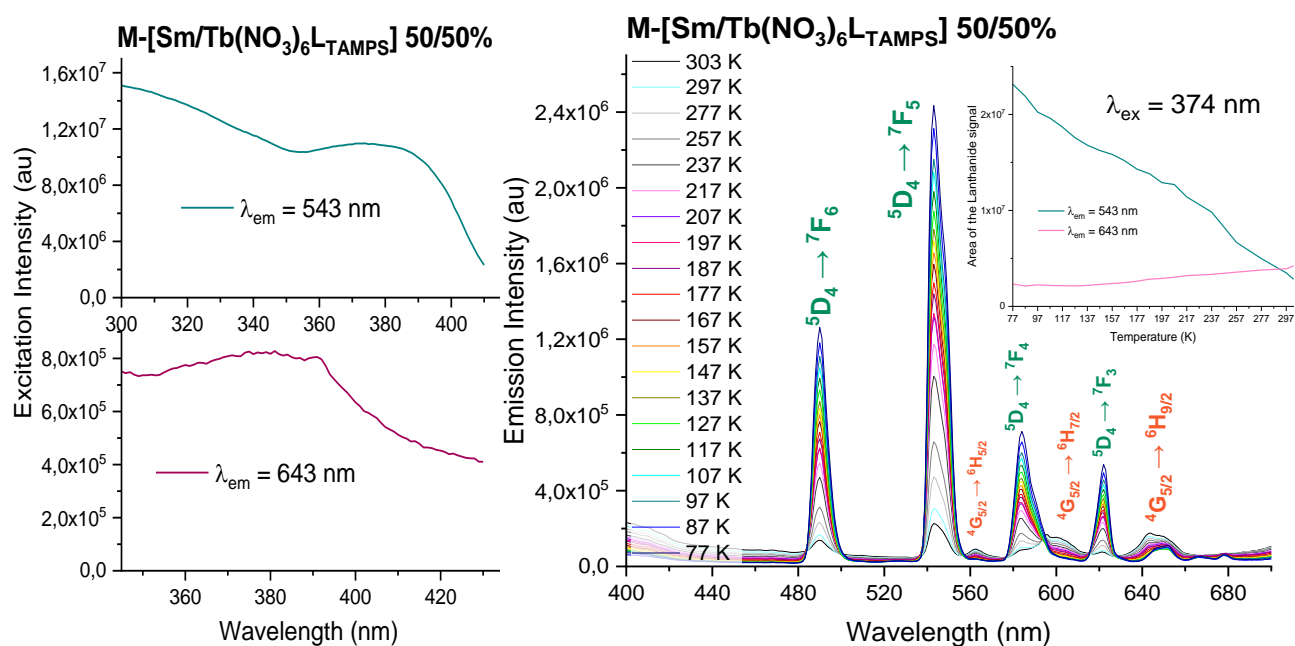
M-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 50/50%.

- **Espectro IR.**



**Figura A.361.** Espectro IR del compuesto M-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50%.

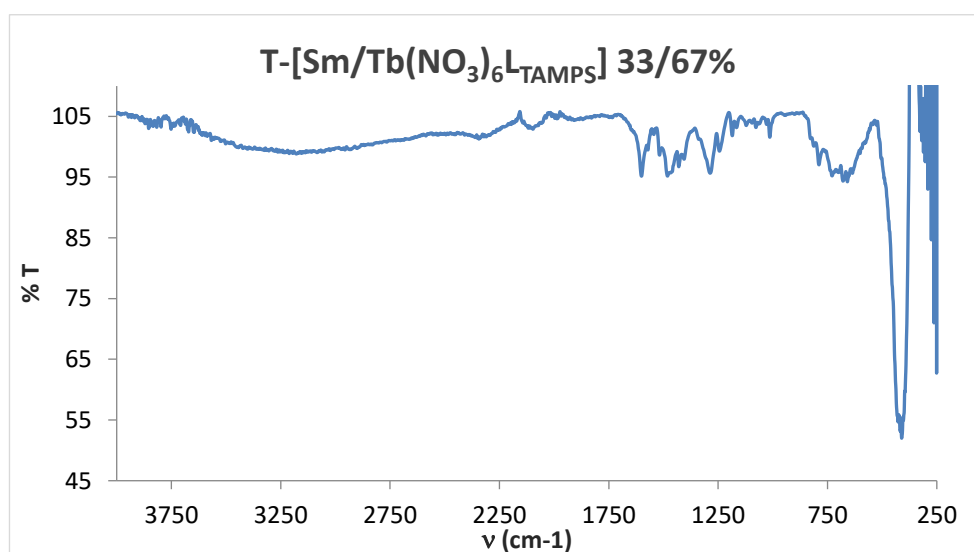
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.362.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de M-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] 50/50% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K. En el espectro de emisión se inserta la representación de la variación del área de las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  y  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  frente a la temperatura.

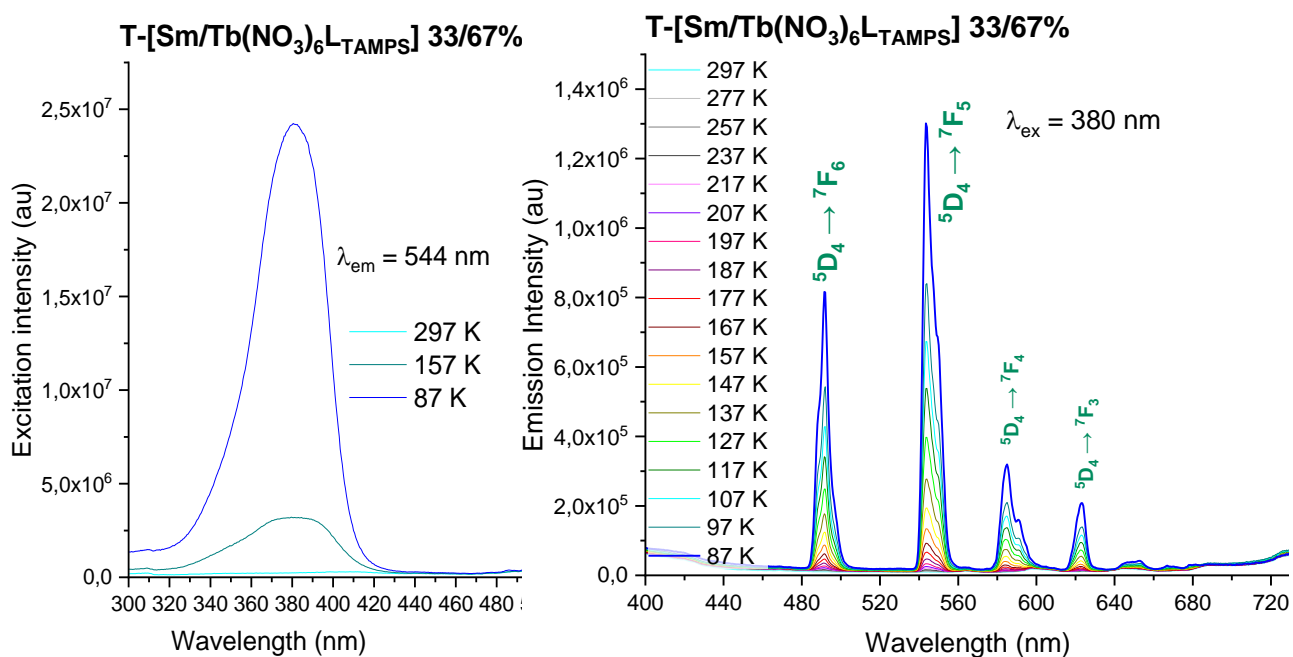
T-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] al 33/67%.

• **Espectro IR.**



**Figura A.363.** Espectro IR del compuesto T-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] 33/67%.

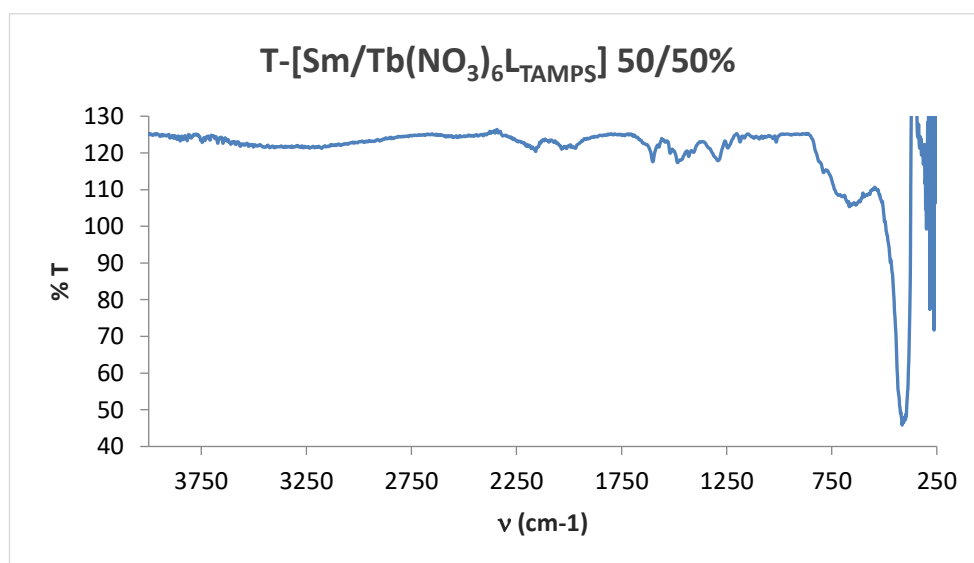
- Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.364.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de  $T-[Sm/Tb(NO_3)_6]L_{TAMPS}$  33/67% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K.

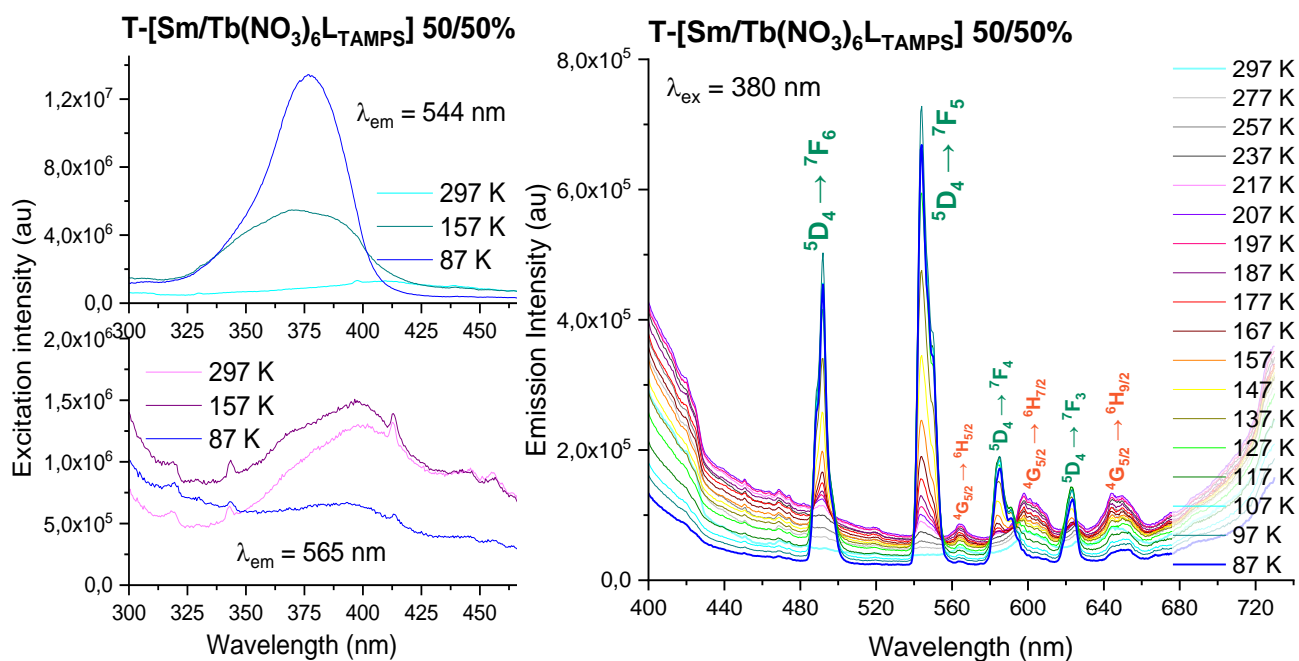
$T-[Sm/Tb(NO_3)_6]L_{TAMPS}$  al 50/50%.

- Espectro IR.**



**Figura A.365.** Espectro IR del compuesto  $T-[Sm/Tb(NO_3)_6]L_{TAMPS}$  50/50%.

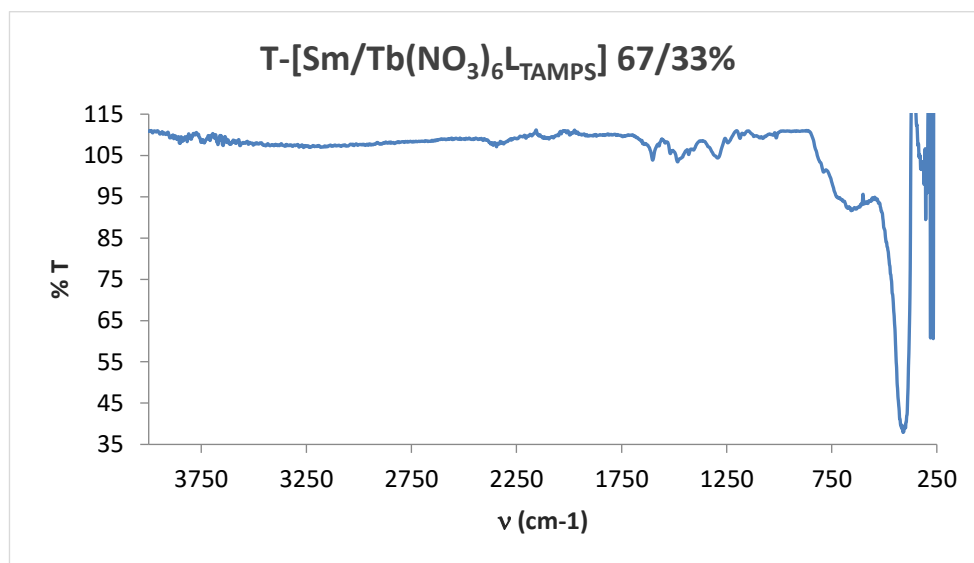
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.366.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L-TAMPS] 50/50% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K.

T-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L-TAMPS] al 67/33%.

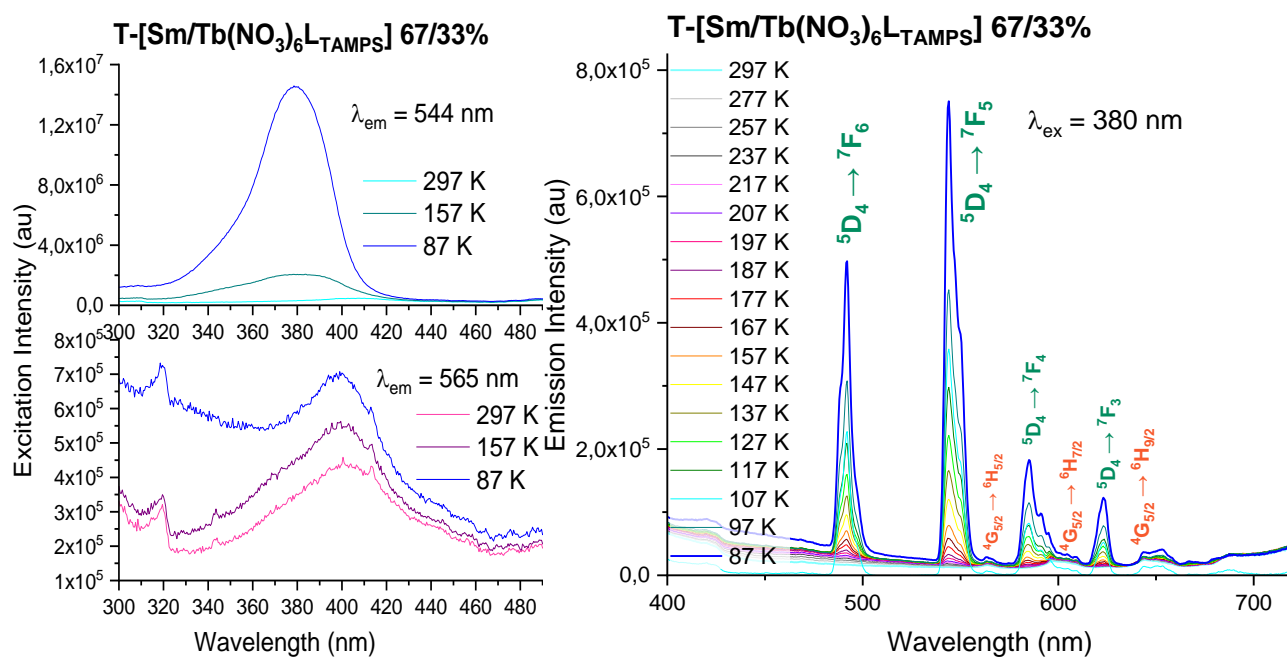
• **Espectro IR.**



**Figura A.367.** Espectro IR del compuesto T-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L-TAMPS] 67/33%.



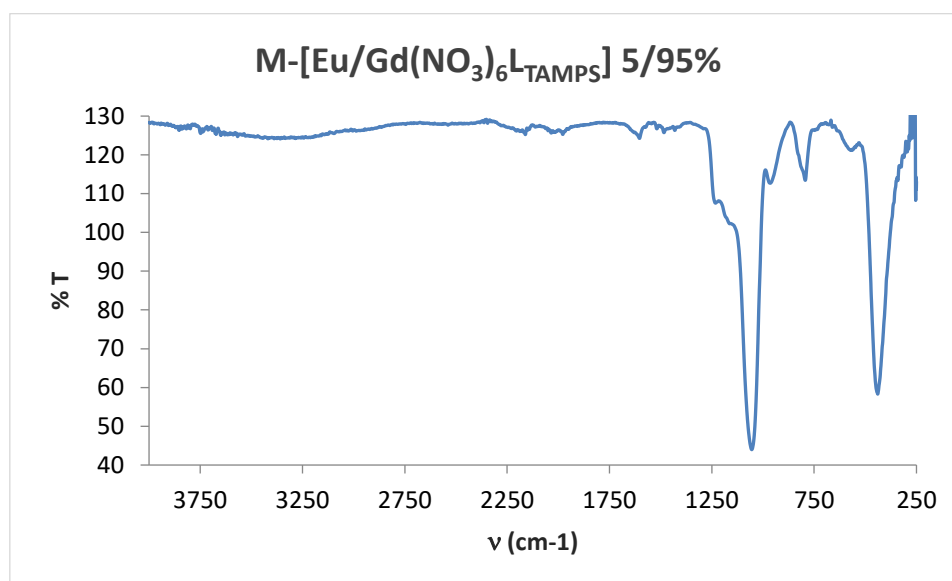
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.368.** Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de T-[Sm/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L<sub>TAMPS</sub>] 67/33% en estado sólido, rango de temperatura empleado de 77 K hasta 297 K.

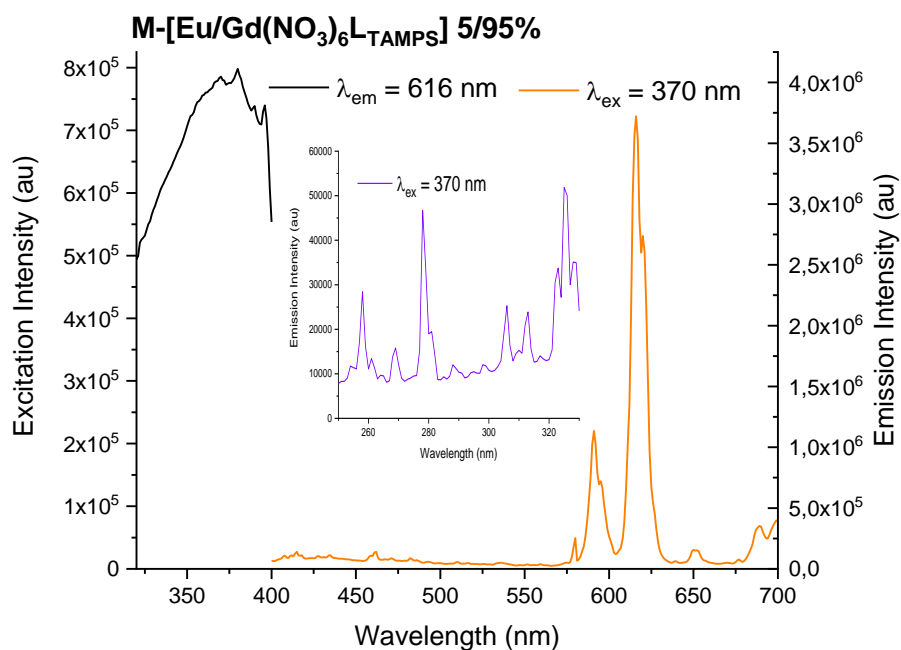
M-[Eu/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L<sub>TAMPS</sub>] al 5/95%.

- **Espectro IR.**



**Figura A.369.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]L<sub>TAMPS</sub>] 5/95%.

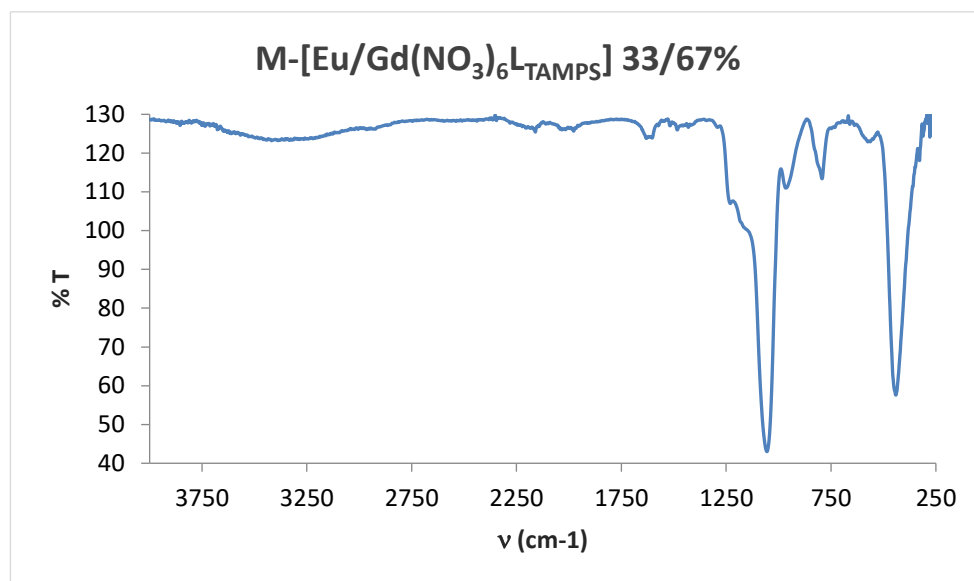
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.370.** Espectro de excitación y emisión de M-[Eu/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L-TAMPS] al 5/95% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango UV donde debería de aparecer la banda del gadolinio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

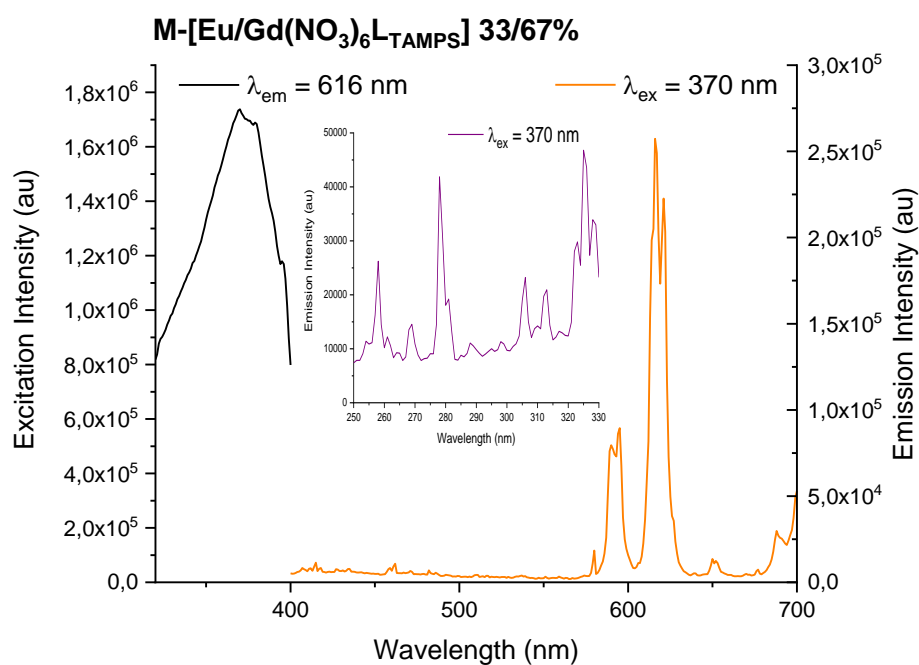
M-[Eu/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 33/67%.

- **Espectro IR.**



**Figura A.371.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 33/67%.

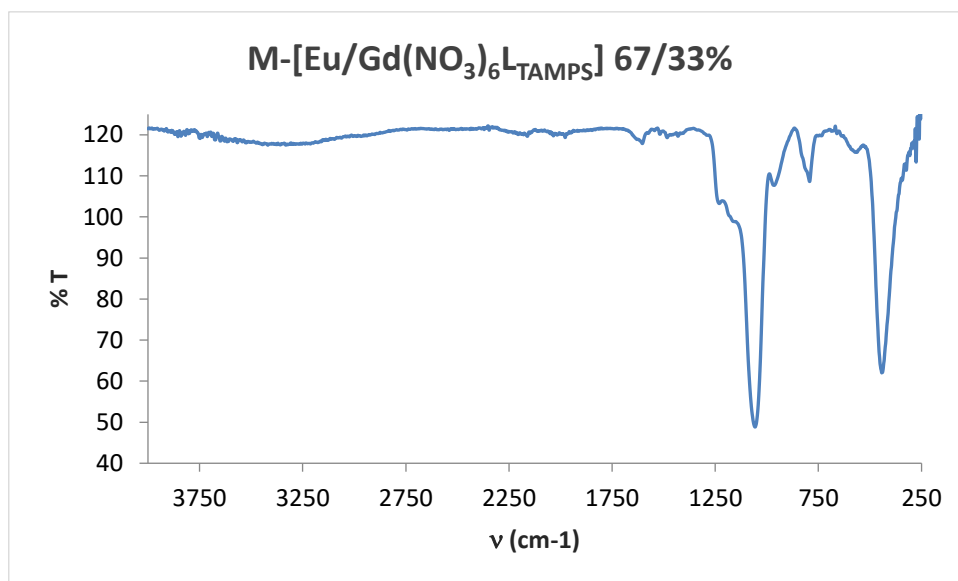
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.372.** Espectro de excitación y emisión de M-[Eu/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 33/67% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango UV donde debería de aparecer la banda del gadolinio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

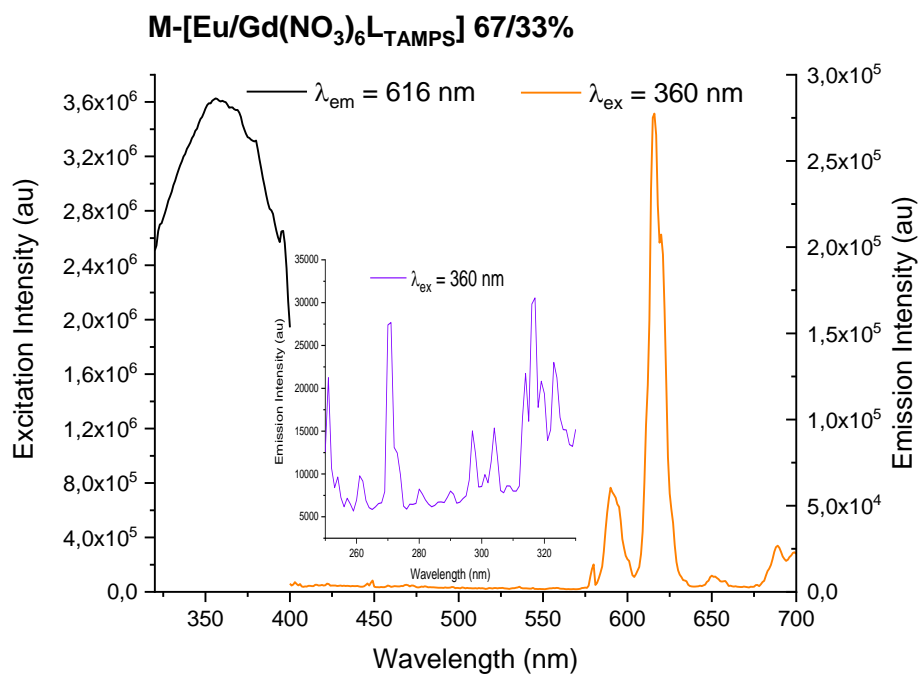
M-[Eu/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33%.

• **Espectro IR.**



**Figura A.373.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 67/33%.

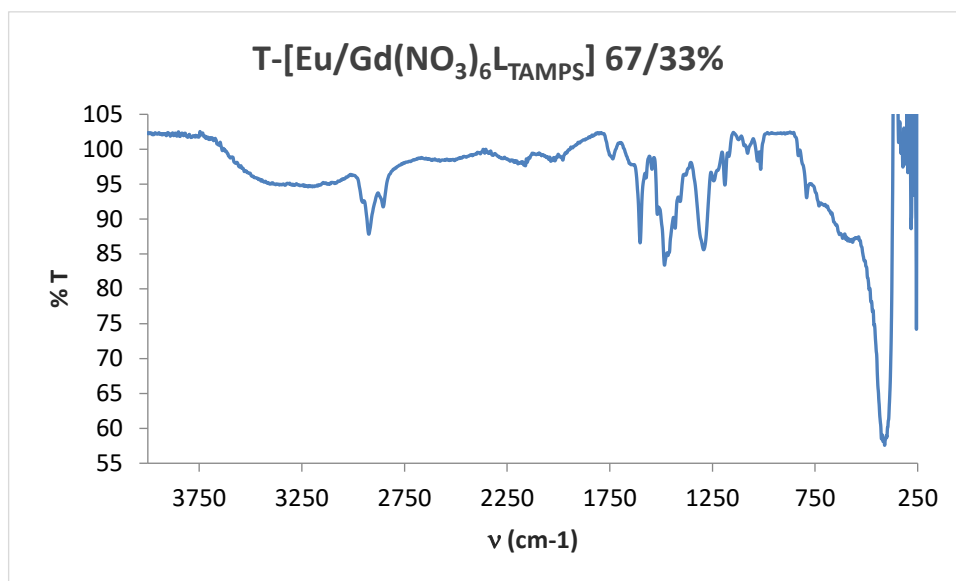
• **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.374.** Espectro de excitación y emisión de M-[Eu/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33% en estado sólido y a temperatura ambiente (RT). Se encuentra insertado el gráfico correspondiente a la emisión en el rango UV donde debería de aparecer la banda del gadolinio(III), empleando la misma longitud de onda de excitación.

T-[Eu/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 67/33%.

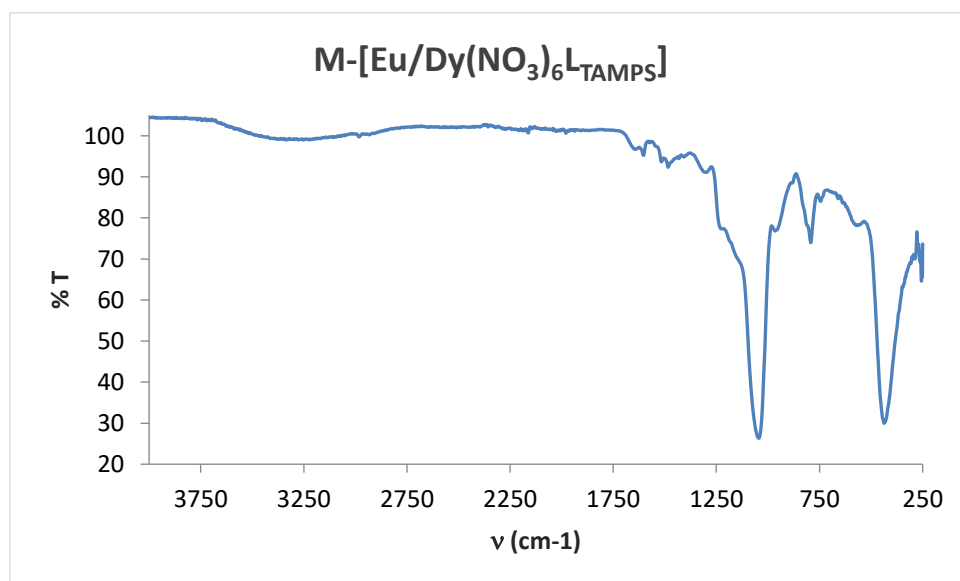
- **Espectro IR.**



**Figura A.375.** Espectro IR del compuesto T-[Eu/Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 67/33%.

M-[Eu/Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 50/50%.

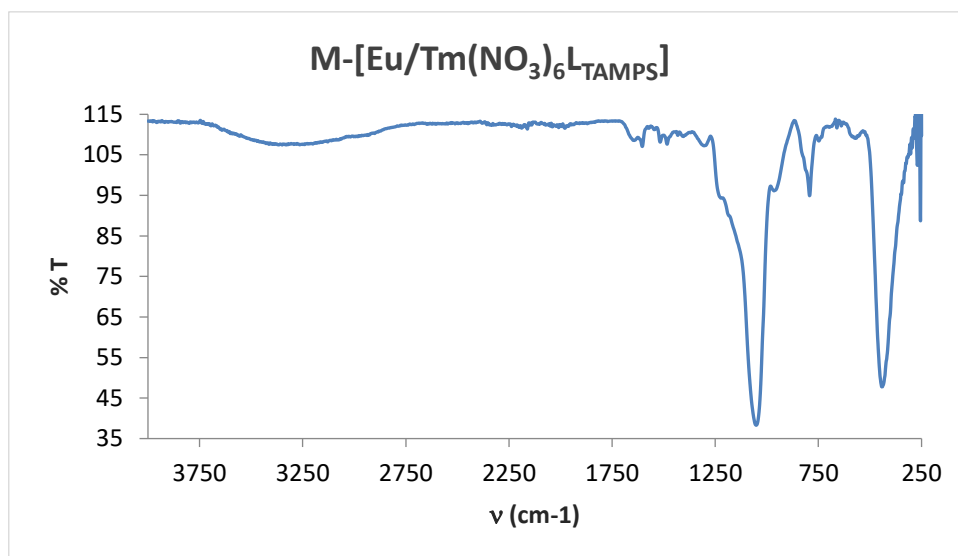
- **Espectro IR.**



**Figura A.376.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50%.

M-[Eu/Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] al 50/50%.

• **Espectro IR.**

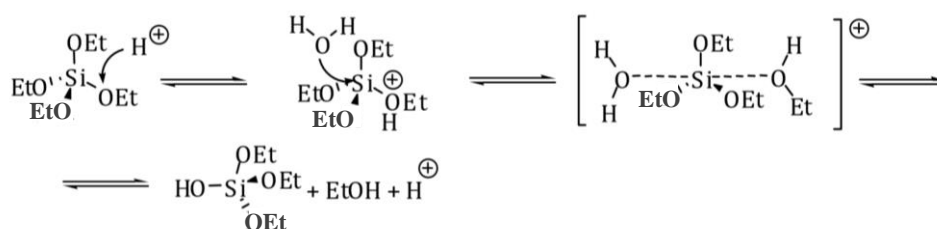


**Figura A.377.** Espectro IR del compuesto M-[Eu/Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>L<sub>TAMPS</sub>] 50/50%.

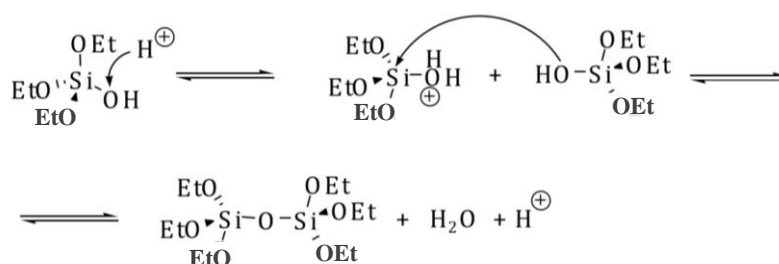
**Preparación de geles dopados con complejos lantánidos.**

***Procesos de formación de Gel a pH ácido.***

**Hidrólisis Ácida**



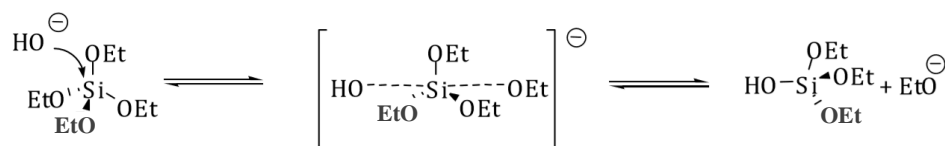
**Condensación**



**Figura A.378.** Esquema de los procesos de formación de geles a pH ácido.

### Procesos de formación de Gel a pH básico.

#### Hidrólisis Básica



#### Condensación

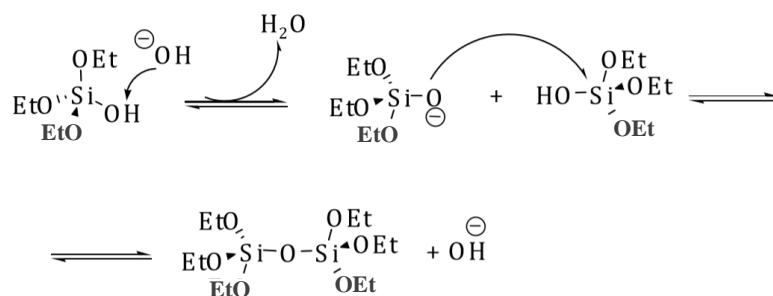


Figura A.379. Esquema de los procesos de formación de geles a pH ácido.

### Blanco del Gel de TEOS ( $\text{SiO}_2$ ).

- **Espectro IR.**

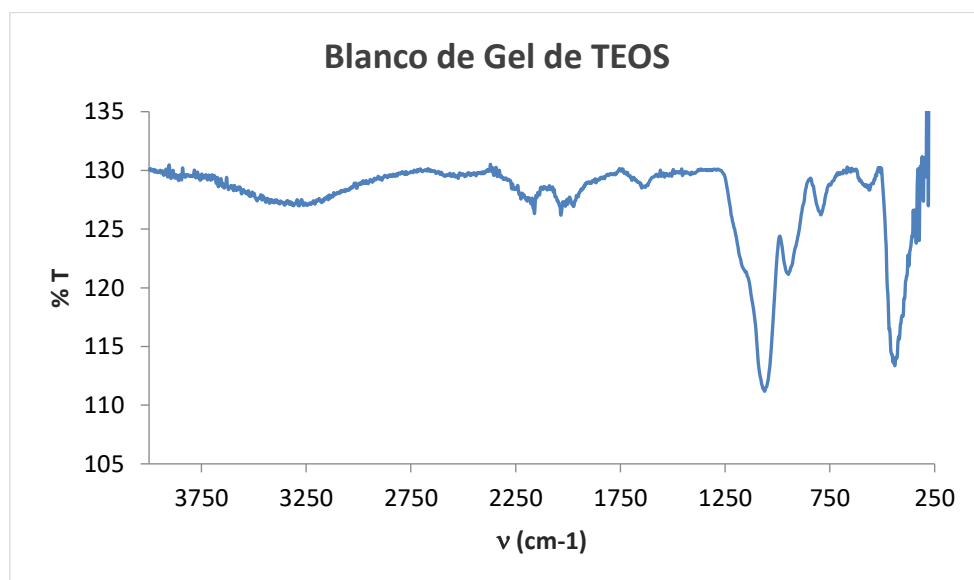
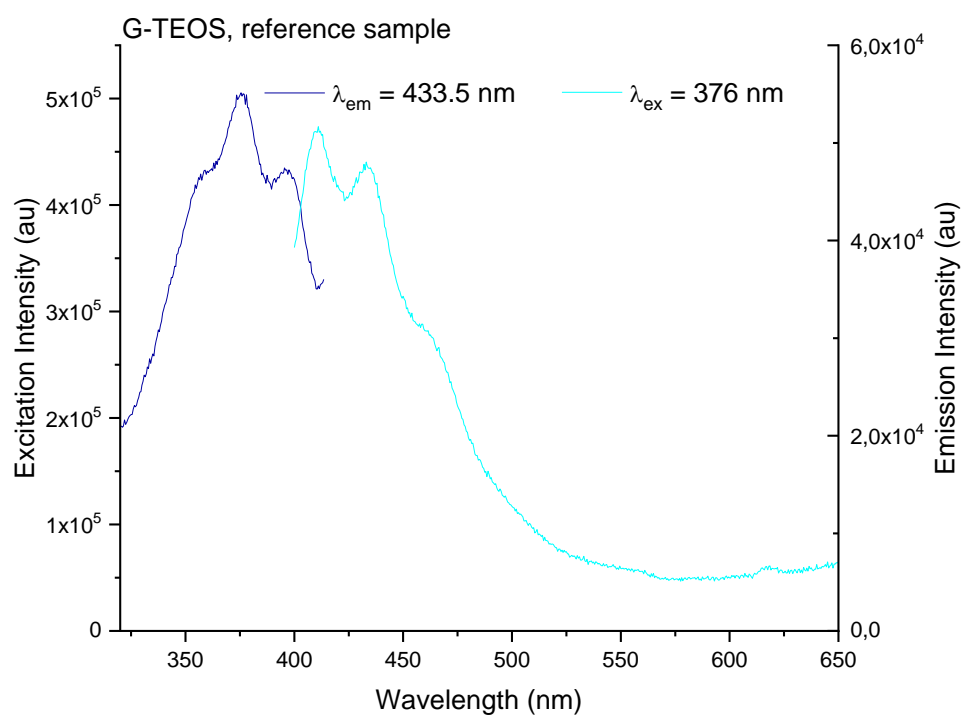


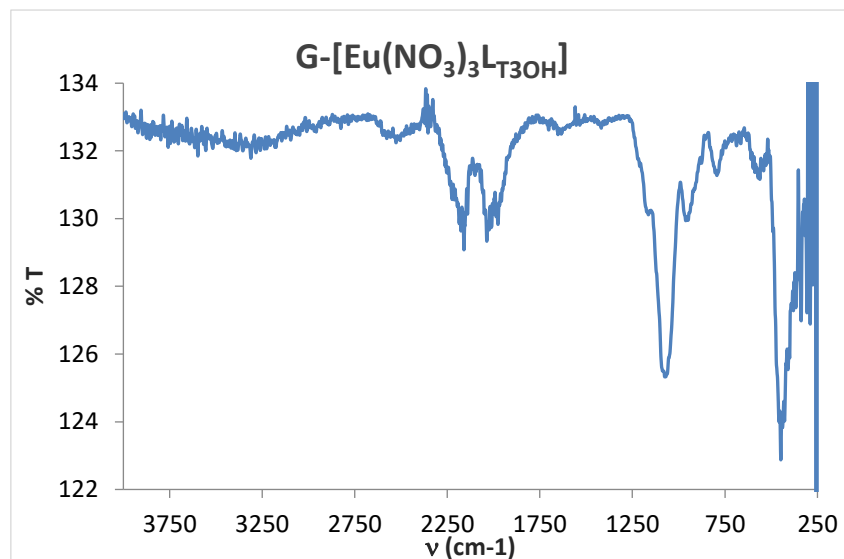
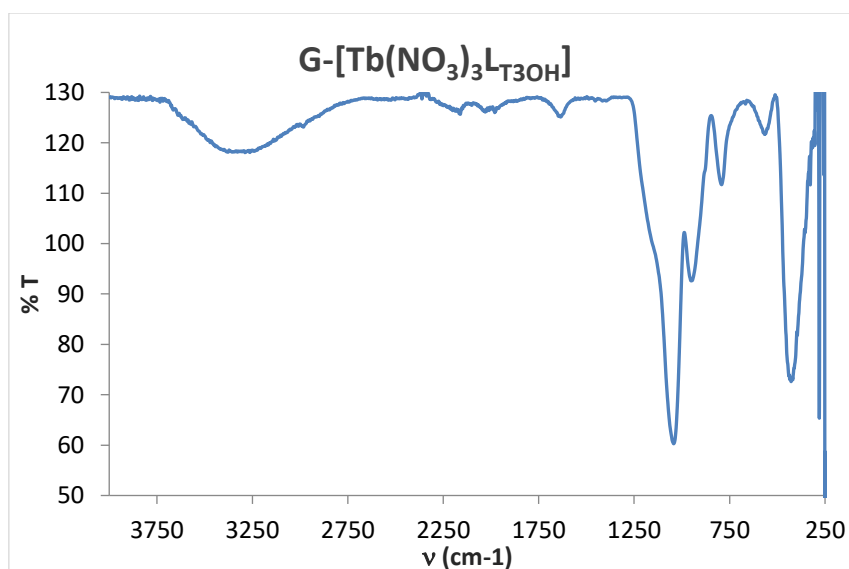
Figura A.380. Espectro IR del blanco de gel de TEOS.

- ***Espectro de excitación y emisión.***



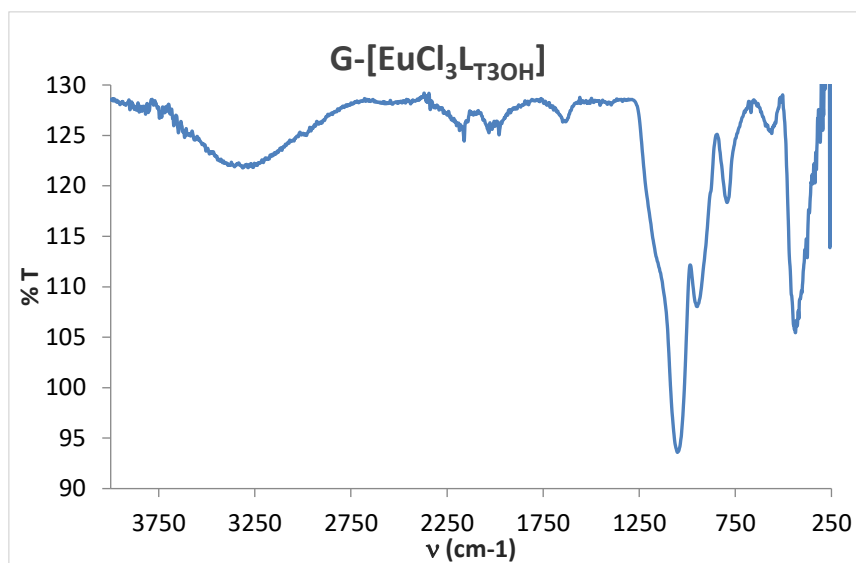
**Figura A.381.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) del blanco de gel de TEOS a temperatura ambiente (RT) en su estado de xerogel.



**Geles dopados con complejos de lantánidos.**G-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].• **Espectro IR.****Figura A.382.** Espectro IR del compuesto G-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].G-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].• **Espectro IR.****Figura A.383.** Espectro IR del compuesto G-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

G-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

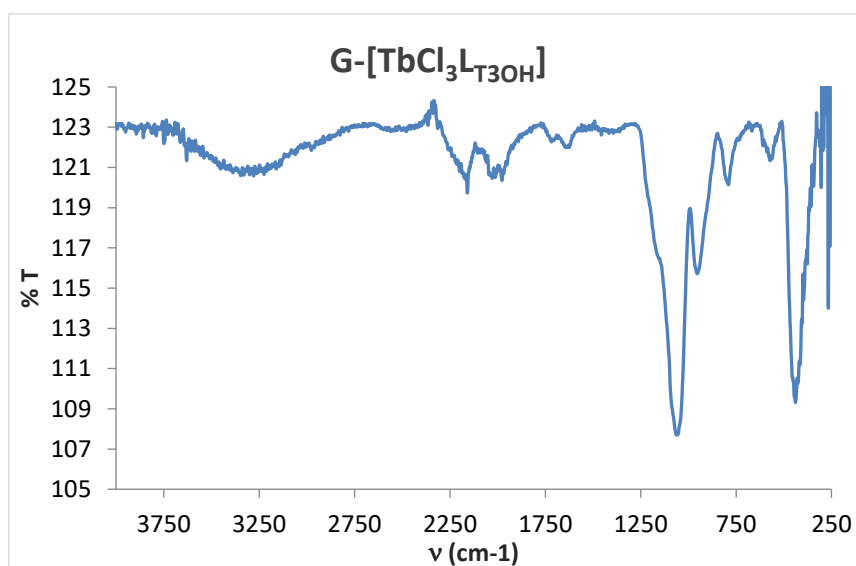
- ***Espectro IR.***



**Figura A.384.** Espectro IR del compuesto G-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

G-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

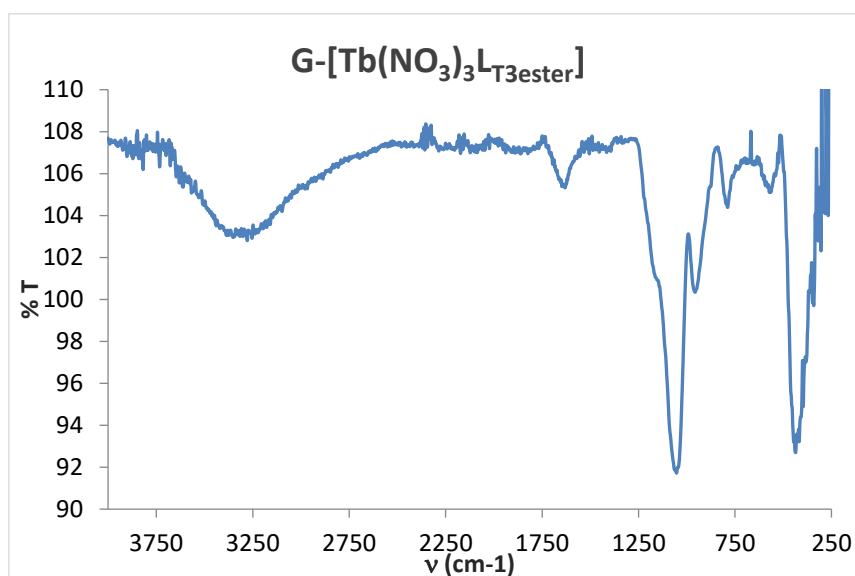
- ***Espectro IR.***



**Figura A.385.** Espectro IR del compuesto G-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>T3OH</sub>].

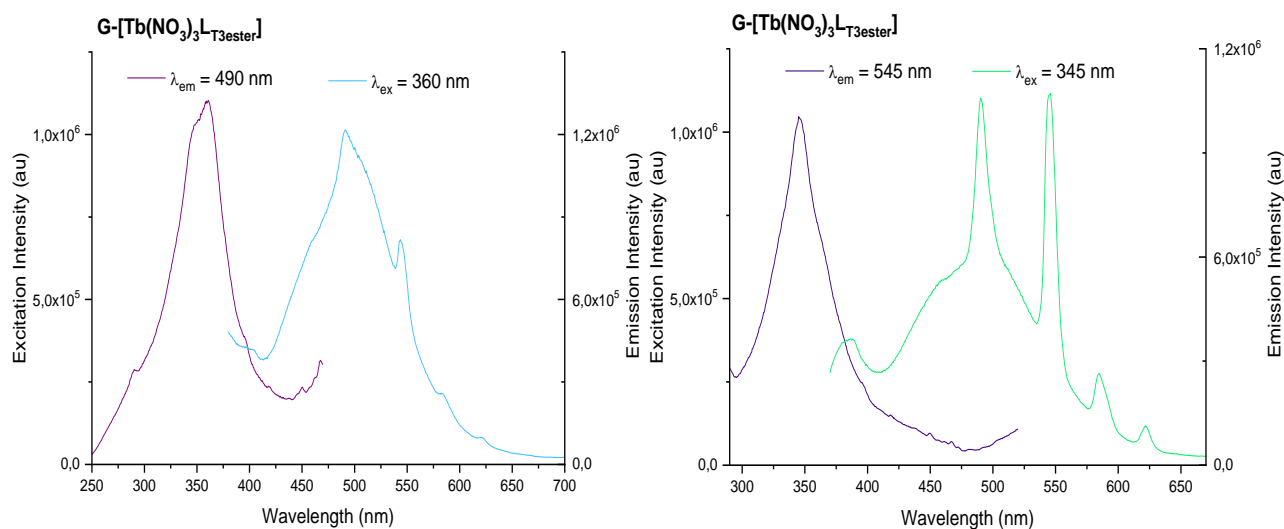
G-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>].

- **Espectro IR.**



**Figura A.386.** Espectro IR del compuesto G-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>].

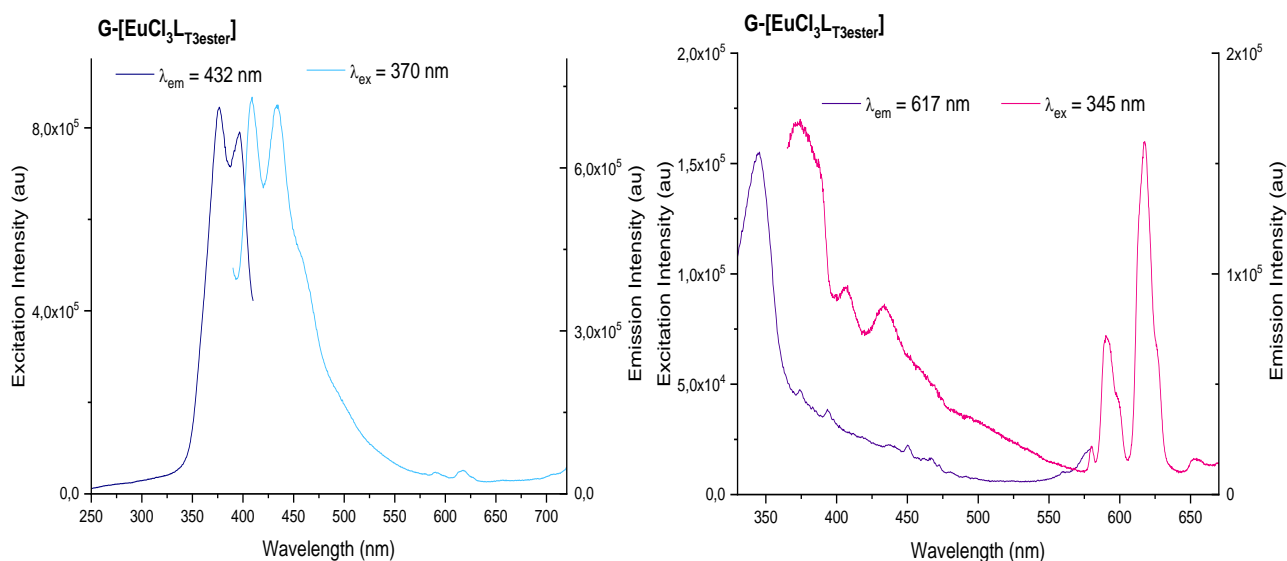
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.387.** Espectro de excitación y emisión del compuesto G-[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>] a temperatura ambiente (RT) y medido en su forma de xerogel, siendo el de la izquierda el gráfico obtenidos para la excitación y emisión de la matriz mientras que el de la derecha será el presenta los espectros obtenidos debidos al ion de terbio(III).

G-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>].

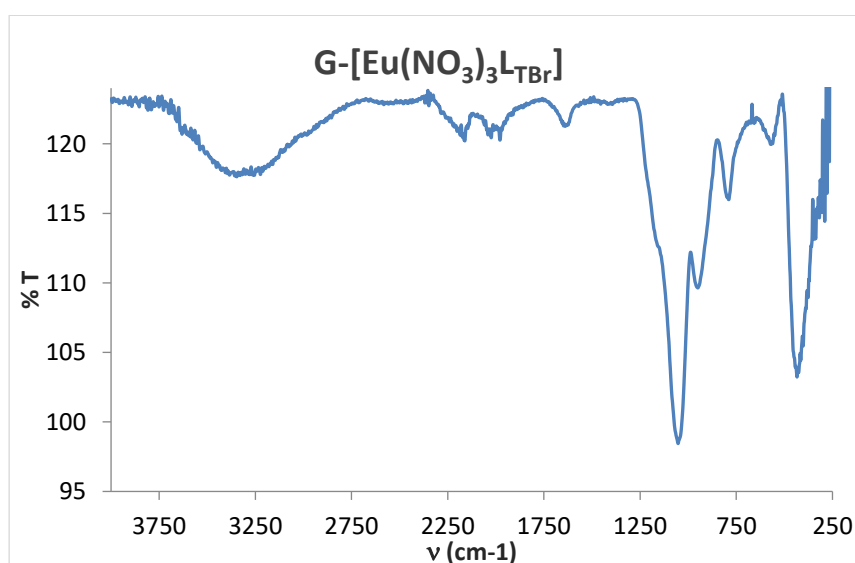
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.388.** Espectro de excitación y emisión del compuesto G-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>T3ester</sub>] a temperatura ambiente (RT) y medido en su forma de xerogel. En el gráfico de la izquierda se presenta los espectros obtenidos para la matriz mientras que el de la derecha presenta la excitación y emisión obtenidas debido al ion de europio(III).

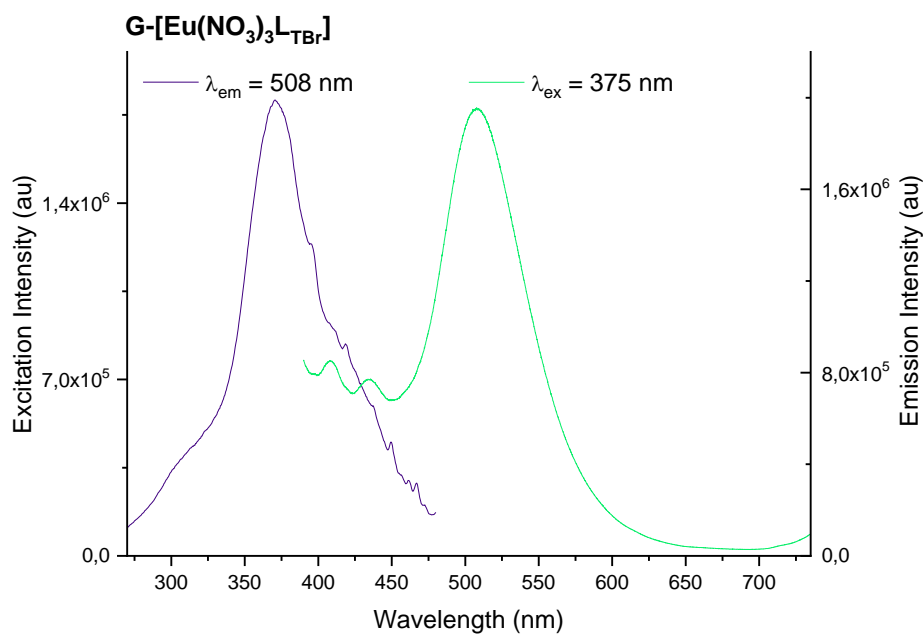
G-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>].

- **Espectro IR.**



**Figura A.389.** Espectro IR del compuesto G-[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>].

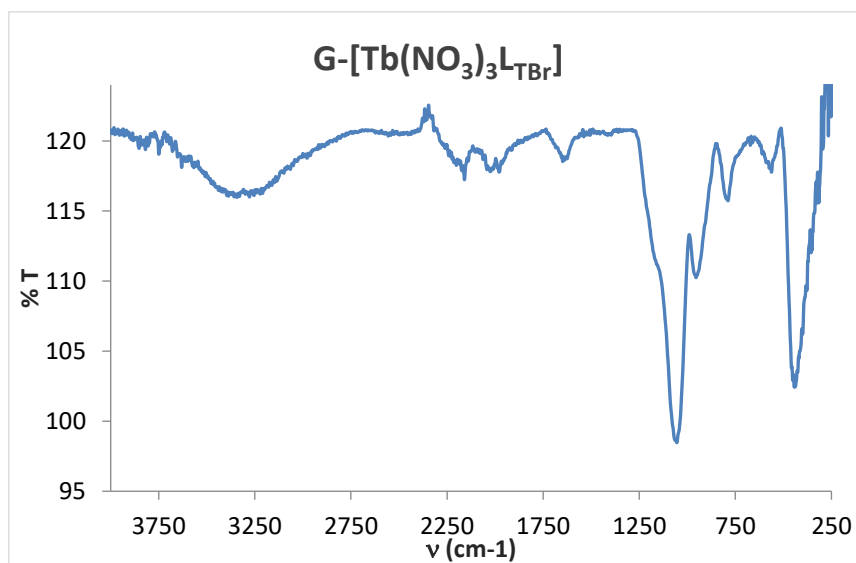
- ***Espectro de excitación y emisión.***



**Figura A.390.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) del compuesto  $G-[Eu(NO_3)_3L_{TBr}]$  a temperatura ambiente (RT) y en medido en su forma de xerogel.

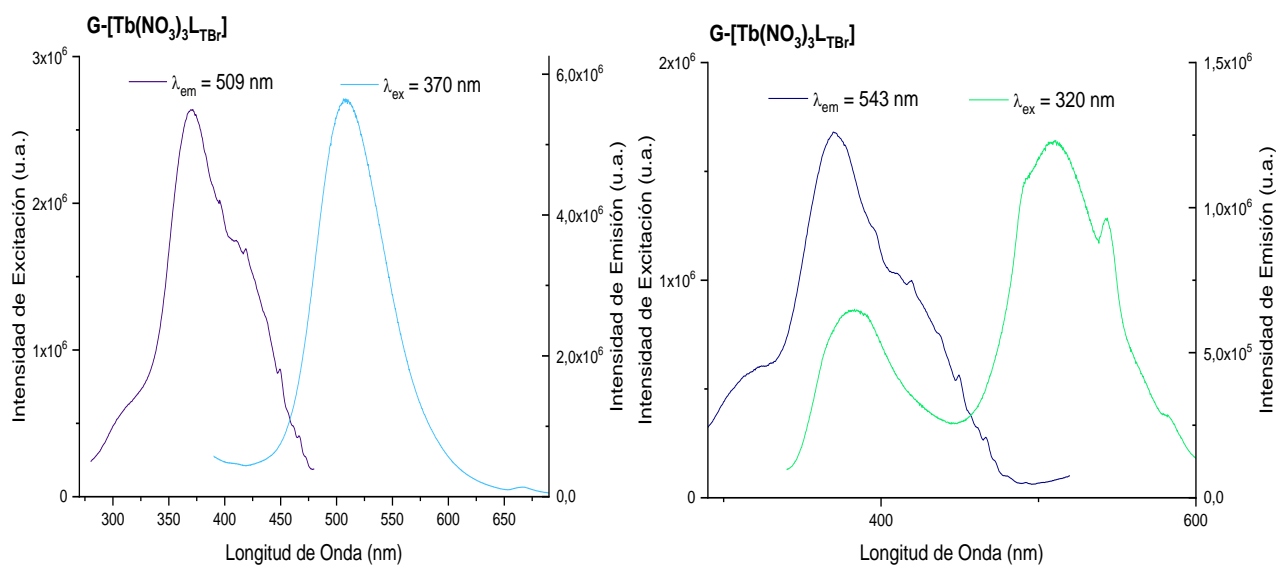
$G-[Tb(NO_3)_3L_{TBr}]$ .

- ***Espectro IR.***



**Figura A.391.** Espectro IR del compuesto  $G-[Tb(NO_3)_3L_{TBr}]$ .

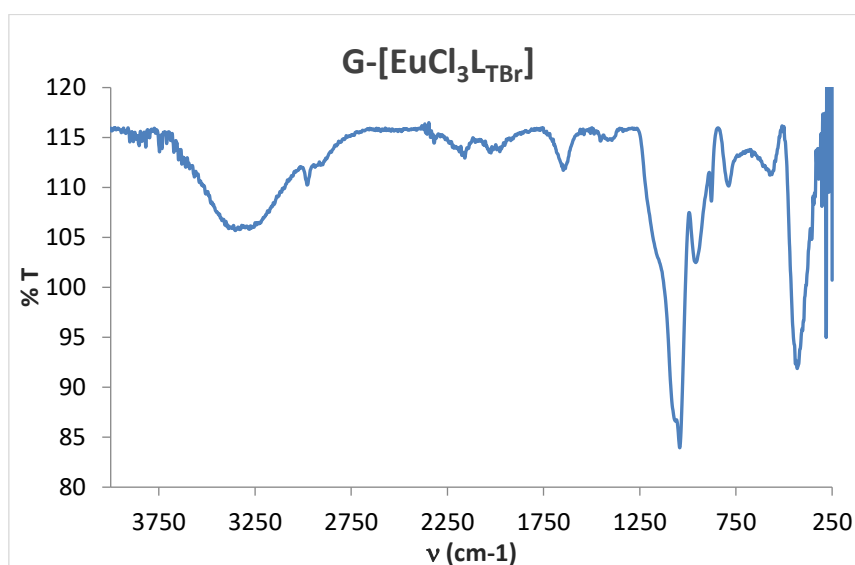
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.392.** Espectro de excitación y emisión del compuesto  $G-[Tb(NO_3)_3L-TBr]$  a temperatura ambiente (RT) y medido en su forma de xerogel, siendo el de la izquierda el gráfico obtenidos para la excitación y emisión de la matriz mientras que el de la derecha presenta la excitación y emisión obtenidas debido al ion de terbio(III).

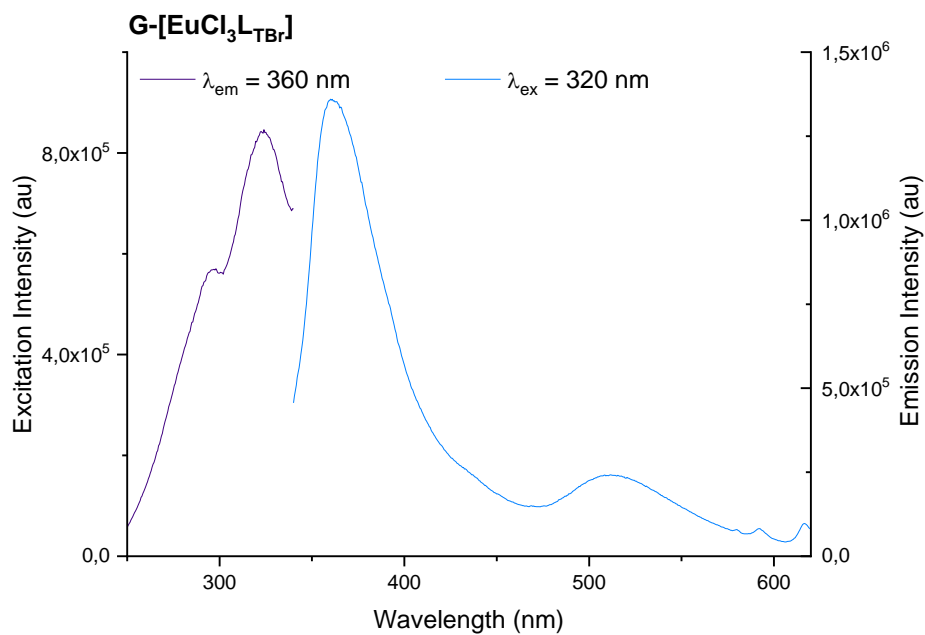
$G-[EuCl_3L-TBr]$ .

- **Espectro IR.**



**Figura A.393.** Espectro IR del compuesto  $G-[EuCl_3L-TBr]$ .

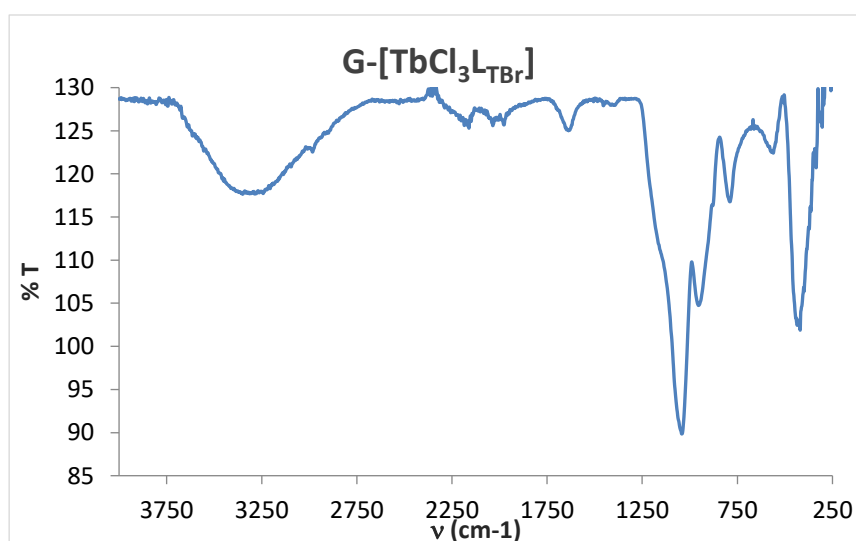
- **Espectro de excitación y emisión.**



**Figura A.394.** Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) del compuesto G-[EuCl<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>] a temperatura ambiente (RT) y en medido en su forma de xerogel.

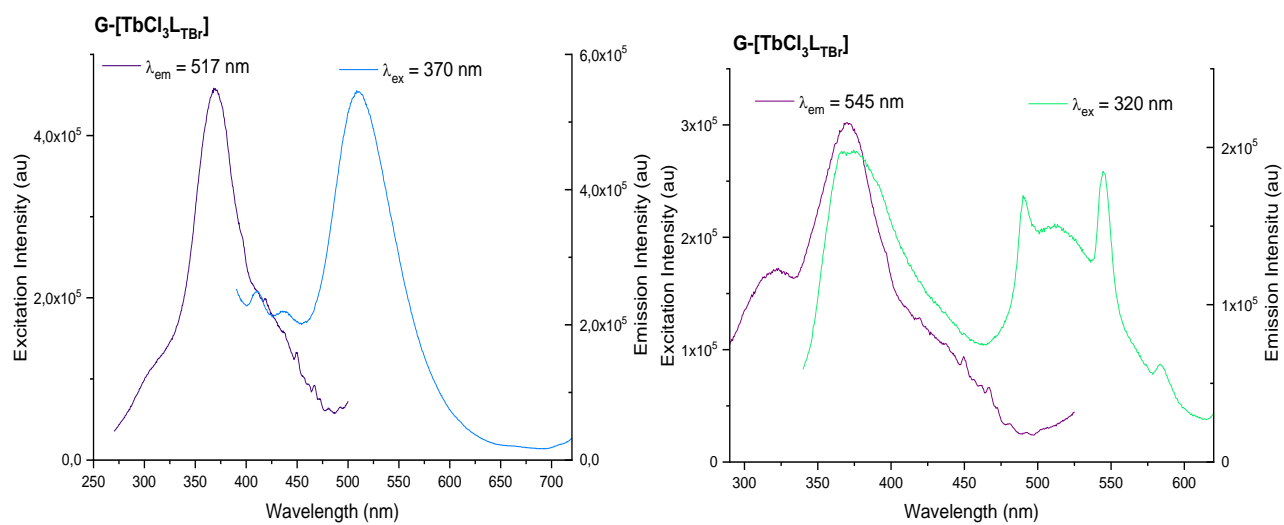
G-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>].

- **Espectro IR.**



**Figura A.395.** Espectro IR del compuesto G-[TbCl<sub>3</sub>L<sub>TBr</sub>].

• **Espectro de excitación y emisión.**



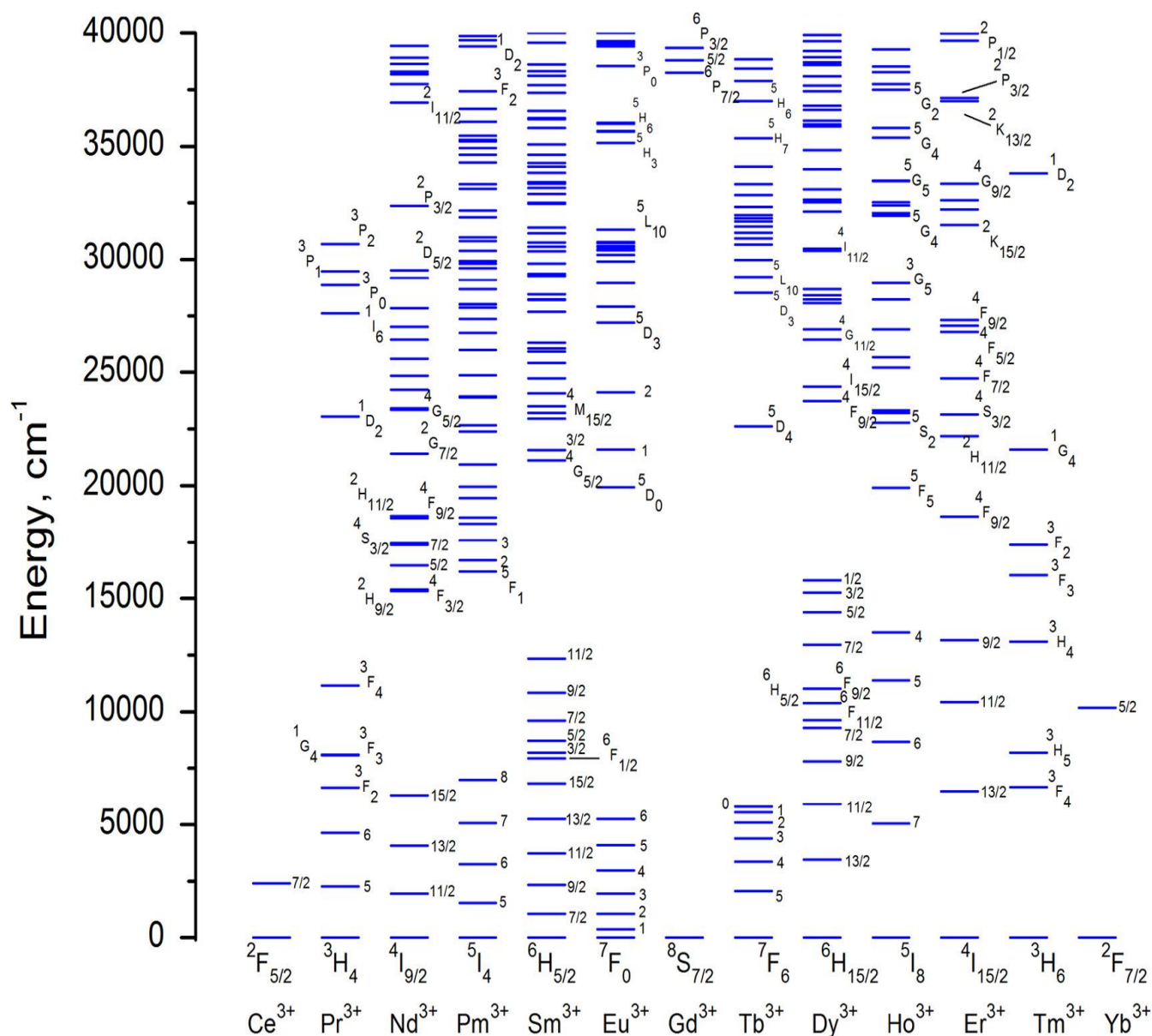
**Figura A.396.** Espectro de excitación y emisión del compuesto  $G-[TbCl_3L_{TBr}]$  a temperatura ambiente (RT) y medido en su forma de xerogel, el gráfico de la izquierda presenta los espectros obtenidos para la matriz mientras que el de la derecha presenta la excitación y emisión obtenidas debido al ion de terbio(III).



**Tiempos de Vida.****Tabla A.1.** Resultados obtenidos para los tiempos de vida.

Compuesto	Europio(III)			Terbio(III)		
	R <sup>2</sup>	$\tau_1$ (ms)	$\tau_2$ (ms)	R <sup>2</sup>	$\tau_1$ (ms)	$\tau_2$ (ms)
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>4</sub> OH] 33/67%	0.99490	0.650	---	0.99531	0.673	0.048
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>4</sub> OH] 50/50%	0.99670	0.769	0.089	0.98930	0.642	0.054
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>4</sub> OH] 67/33%	0.99797	0.626	---	0.99878	0.066	0.595
M-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>3</sub> OH]	0.99857	0.558	---	---	---	---
M-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>3</sub> OH]	---	---	---	0.99486	1.448	---
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>3</sub> OH] 50/50%	0.99870	0.676	---	0.99110	0.141	0.748
M-[EuCl <sub>3</sub> LT <sub>3</sub> OH]	0.99983	1.599	---	---	---	---
M-[TbCl <sub>3</sub> LT <sub>3</sub> OH]	---	---	---	---	---	---
M-[Eu/TbCl <sub>6</sub> LT <sub>3</sub> OH] 50/50%	0.99961	1.609	---	0.95347	0.329	0.018
T-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>3</sub> OH]	0.99876	0.694	---	---	---	---
T-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>3</sub> OH]	---	---	---	0.99908	0.752	0.132
T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>3</sub> OH] 50/50%	0.999242	0.919	---	0.94183	0.032	---
T-[EuCl <sub>3</sub> LT <sub>3</sub> OH]	0.999887	1.328	---	---	---	---
T-[TbCl <sub>3</sub> LT <sub>3</sub> OH]	---	---	---	0.96352	0.044	---
T-[Eu/TbCl <sub>6</sub> LT <sub>3</sub> OH] 50/50%	0.999767	1.383	---	0.90451	0.063	---
M-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>4</sub> ester]	0.99880	0.657	---	---	---	---
M-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>4</sub> ester]	---	---	---	0.99921	0.112	0.685
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>4</sub> ester] 50/50%	0.99900	0.654	---	0.99240	0.536	---
M-[EuCl <sub>3</sub> LT <sub>4</sub> ester]	0.98887	1.096	---	---	---	---
M-[TbCl <sub>3</sub> LT <sub>4</sub> ester]	---	---	---	0.99331	0.452	---
M-[Eu/TbCl <sub>6</sub> LT <sub>4</sub> ester] 50/50%	0.99952	1.518	0.360	0.99976	0.633	0.183
T-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>4</sub> ester]	0.99907	0.621	---	---	---	---
T-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>4</sub> ester]	---	---	---	0.99720	0.054	---
T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>4</sub> ester] 50/50%	0.99911	0.688	---	---	---	---
M-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ]		1.20	0.548	---	---	---
M-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ]	---	---	---		0.195	0.497
M-[EuCl <sub>3</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ]	0.99636	0.723	---	---	---	---
M-[TbCl <sub>3</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ]				0.99857	0.113	0.409
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ] 5/95%	0.99560	0.805	---	0.99899	0.119	0.602
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ] 33/67%	0.99780	0.753	---	0.99878	0.169	0.768
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ] 50/50%	0.99860	0.641	---	0.99920	0.383	0.032
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ] 67/33%	0.99848	0.709	---	0.99949	0.222	0.738
M-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ] 95/5%	0.99849	0.687	---	0.99844	0.875	0.224
T-[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ]	0.99870	0.551	---	---	---	---
T-[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ]	---	---	---	0.99774	0.263	0.038
T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ] 33/67%	0.99966	0.973	0.427	0.99457	0.045	0.473
T-[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>TAMPS</sub> ] 50/50%	0.99988	0.509	1.072	0.99402	0.640	0.052
[Eu/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> LT <sub>PT4</sub> OH]	0.99990	0.400	0.945	---	---	---

[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> L <sub>FNO2</sub> ]	0.99983	1.020	---	---	---	---
	<b>Europio(III)</b>			<b>Gadolinio(III)</b>		
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>τ<sub>1</sub> (ms)</b>	<b>τ<sub>2</sub> (ms)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>τ<sub>1</sub> (ms)</b>	<b>τ<sub>2</sub> (ms)</b>
T-[Eu/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 67/33%	0.99910	0.838	---	---	---	---
	<b>Samario(III)</b>			<b>Terbio(III)</b>		
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>τ<sub>1</sub> (ms)</b>	<b>τ<sub>2</sub> (ms)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>τ<sub>1</sub> (ms)</b>	<b>τ<sub>2</sub> (ms)</b>
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 5/95%	0,99739	0,023	---	0,99952	0,138	0,715
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 33/67%	0,99920	0,034	---	0,99984	0,811	0,266
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 50/50%	0,99738	0,027	---	0,99955	0,176	0,654
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 67/33%	0,99584	0,029	---	0,99965	0,831	0,246
M-[Sm/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 95/5%	0,98953	0,023	---	0,99761	0,789	0,187
	<b>Samario(III)</b>			<b>Gadolinio(III)</b>		
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>τ<sub>1</sub> (ms)</b>		<b>R<sup>2</sup></b>	<b>τ<sub>1</sub> (ms)</b>	
T-[Eu/Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>TAMPS</sub> ] 67/33%	0.99450	0.029	---	---	---	---

**Niveles de Energía de Ln(III).**

**Figura A.397.** Niveles de energía para los iones trivalentes de lantánidos. Gráfico obtenido del artículo de Ma *et al.*<sup>1</sup>

1. Ma, C. G.; Brik, M. G.; Liu, D. X.; Feng, B.; Tian, Y.; Suchocki, A., Energy level schemes of f N electronic configurations for the di-, tri-, and tetravalent lanthanides and actinides in a free state. *Journal of Luminescence* **2016**, *170*, 369-374.